



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

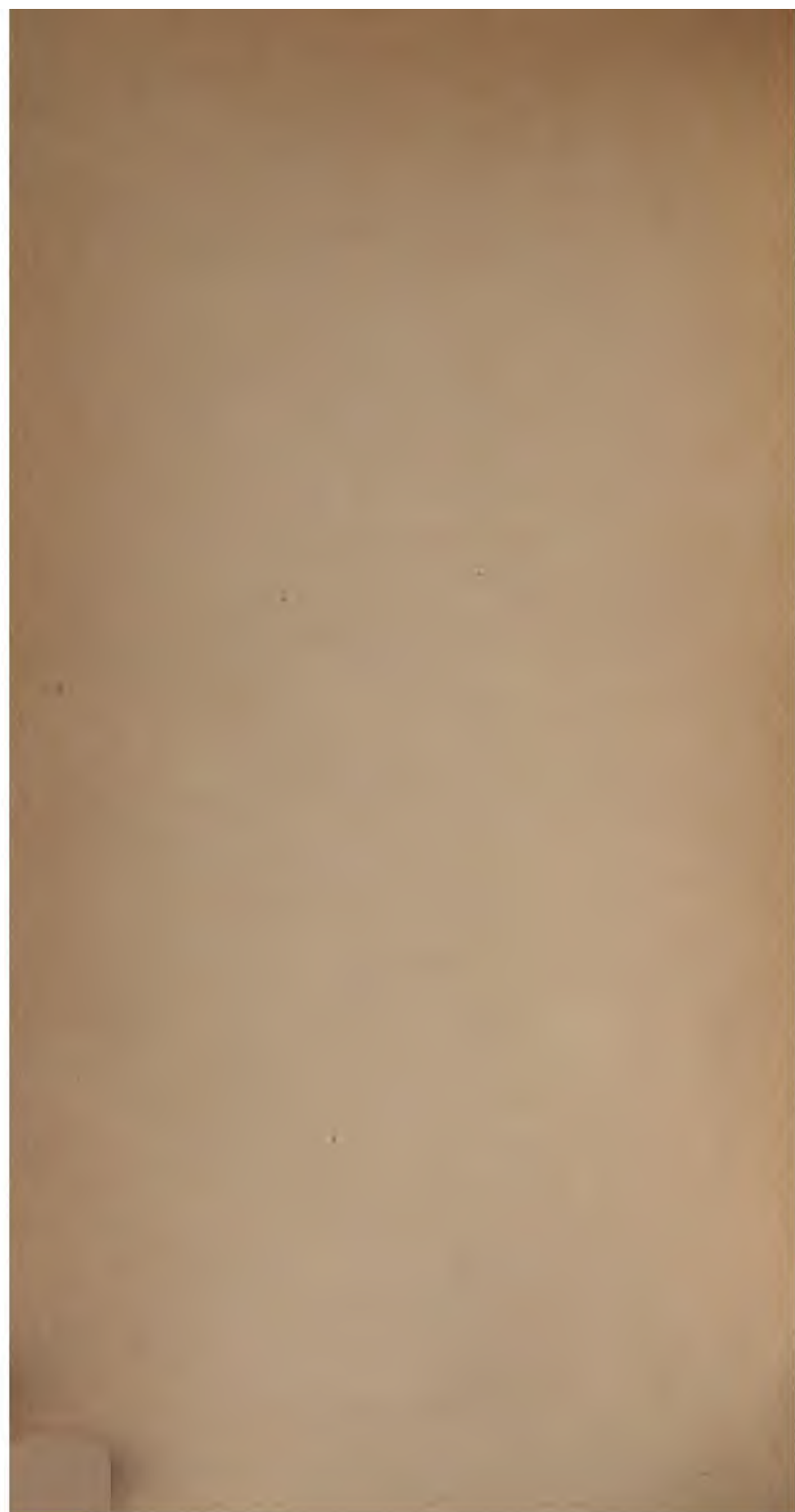
À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>









4191.

93634

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— XXI —

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS

Abaissement moléculaire	ab. mol.
Acide	ac.
Densité	D ₀ .
Densité à 10°.	D ₁₀ .
Point d'ébullition	Eb.
Point d'ébullition à la pression de 750 ^{mm}	Eb. 750.
Expérience (en tête)	Exp.
Point de fusion	F.
Insoluble.	ins.
Soluble	sol.
Pouvoir rotatoire.	p. rot.
Préparation (en tête)	Prép.
Pression.	H.
Température.	T.
Pour cent	0/0.
Pour mille.	0/00.
Cristal, cristaux	crist.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison moléculaire.	comb. moléc
Eau bouillante.	eau bouil.
Bain-marie.	B.-M.
Gramme	gr.
Liquide, liqueur	liq.
Mètre	m.
Millimètre	mm.
Précipité.	ppté.
Parties.	p.
Solution aqueuse.	sol. aq.
Solution alcoolique.	sol. alcool.
Valeur du pouvoir rotatoire	α_D , α_1 .
Au-dessus de 100°.	> 100°.
Au dessous de 100°.	< 100°.

—————

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT
LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES
PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ
L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE
PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

COMMISSION D'IMPRESSION :
MM. G. ANDRÉ, A. BÉHAL, G. BERTRAND, CH. FRIEDEL, A. GAUTIER, M. HANRIOT.

COLLABORATEURS :
MM. P. ADAM, E. BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER,
COPAUX, A. CORVISTY, M. DELACRE, A. DESGREZ,
MM. J. DUPONT, FERNBACH, P. FREUNDLER, G. JAUBERT, HÉBERT, LAMBLING,
LESPIEAU, F. REVERDIN, TH. SCHNEIDER, L. SIMON, A. VALEUR,
VÈZES, ED. WILLM.

Secrétaire de la Rédaction : M. A. BÉHAL.

ANNÉE 1899
TROISIÈME SÉRIE. — TOME XXI.

PARIS
MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, Boulevard Saint-Germain.

1899

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LES OUVRAGES EXTRAITS.

Comptes rendus de l'Académie des sciences.	<i>C. R.</i>
Annales de Chimie et de Physique	<i>Ann. Chim. Phys.</i>
Journal de Pharmacie et de Chimie.	<i>Journ. de Ph. et de Ch.</i>
Bulletin de la Société française de minéralogie	<i>Bull. Soc. min.</i>
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	<i>R. tr. ch. P.-B.</i>
Archives néerlandaises	<i>Arch. néerl.</i>
Bulletinul Societatii de Stiinta.	<i>Bull. Soc. sci.</i>
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	<i>D. ch. G.</i>
Annalen der Chemie und Pharmacie.	<i>Lieb. Ann. Ch.</i>
Monatshefte für Chemie	<i>Mon. f. Ch.</i>
Journal für praktische Chemie	<i>Journ. f. prakt. Ch.</i>
Journal de la Société physico-chimique russe	<i>Journ. Soc. phys. chim. R.</i>
Zeitschrift für physiologische Chemie.	<i>Zeit. phys. Ch.</i>
Zeitschrift für physikalische Chemie.	<i>Zeit. physik. Ch.</i>
Zeitschrift für analytische Chemie.	<i>Zeit. anal. Ch.</i>
Zeitschrift für anorganische Chemie.	<i>Zeit. anorg. Ch.</i>
Zeitschrift für angewandte Chemie	<i>Zeit. ang. Ch.</i>
Archiv der Pharmacie	<i>Arch. d. Pharm.</i>
Dinglers polytechnisches Journal.	<i>Ding. J.</i>
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	<i>Z. f. Kr.</i>
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeon- tologie.	<i>N. J. f. Min.</i>
Tschernak's mineralogische und petrographische Mit- theilungen.	<i>Tsch. min. Mitt.</i>
Chemische Industrie.	<i>Chem. Ind.</i>
Journal of chemical Society.	<i>Chem. Soc.</i>
The journal of the American chem. Society.	<i>Am. chem. Soc.</i>
Chemical News	<i>Chem. News.</i>
American chemical Journal.	<i>Am. chem. Journ.</i>
American Journal of science	<i>Am. J. of. sc.</i>
Society of chemical Industry	<i>Soc. chem. Ind.</i>
Gazzetta chimica italiana.	<i>Gazz. chim. ital.</i>
Atti della reale Accademia dei Lincei	<i>Lincei.</i>
La riforma chimica	<i>Rif. chim.</i>



Q 62178

LISTE DES MEMBRES
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

POUR L'ANNÉE 1899

Président :

M. HANRIOT

Vice-Présidents :

**MM. FRIEDEL.
GRIMAUX.**

**MM. ENGEL.
MEUNIER.**

Secrétaires :

**MM. BÉHAL.
BERTRAND.**

Vice-Secrétaires :

**MM. MOUREU (Ca.).
HÉBERT.**

Trésorier :

M. PETIT.

Archiviste :

M. DESGREZ.

Membres du Conseil :

**MM. MOISSAN.
GAUTIER (A.).
BOURGEOIS.
ÉTARD.
CARNOT.
LINDET.**

**MM. DE CLERMONT.
AUGER.
RIBAN.
ANDRÉ.
LE BEL.
ADRIAN.**

Membres du Conseil non résidents :

MM. HALLER, SABATIER, BUISINE, SEYEWETZ

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

(1899)

Siège de la Société : Rue de Rennes, 44.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT.)

MEMBRES BIENFAITEURS (1)

Date de la donation.		fr.
1888.	Silva (R. D.), a légué à la Société chimique sa bibliothèque et tous ses biens.	
1894.	Rigout, docteur en médecine, a légué à la Société chimique la nue propriété d'une rente annuelle de 1200 fr.	
1890.	Les exposants de la classe 49 de l'Exposition universelle de 1889.	8,000
1880.	Solvay et C ^{ie} , manufacturiers, 34, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique)	1,000
1894.	Solvay et C ^{ie} , à Dombasle-sur-Meurthe	10,000
1880.	Compagnie de Saint-Gobain, 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	1,000
1894.	Compagnie de Saint-Gobain, 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	5,000
1894.	Perret (Michel), administrateur de Saint-Gobain, à Paris.	5,000
1894.	Engel (Alfred), à Mulhouse (Alsace).	5,000
1880.	Menier, manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dyck (décédé).	5,000
1894.	Menier, à Paris.	2,000
1880.	Poirrier, sénateur, manufacturier à Saint-Denis, 105, rue Lafayette.	5,000
1894.	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis	5,000
1894.	Scheurer-Kestner, sénateur, à Paris.	5,000
1894.	Fabrique de produits chimiques de Thann (Alsace). . .	2,000
1894.	Scheurer-Lauth et C ^{ie} , à Thann (Alsace).	2,000
1894.	Scheurer (Albert), à Thann, (Alsace)	1,000
1894.	Scheurer (Oscar), à Thann (Alsace).	500

(1) Chaque année la Société chimique publie, en tête de la liste de ses membres, le nom des membres bienfaiteurs.

Date de la donation.	fr.
1894. Kestner et C ^{ie} , à Giromagny (Territoire de Belfort).	1,000
1894. Fabriques de produits chimiques du Nord (Lille).	3,000
1880. Kuhlmann (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord) (décédé).	1,000
1894. Gillet et fils, à Lyon.	3,000
1894. Laire (G. de), à Paris.	3,000
1894. Adrian et C ^{ie} , à Paris.	2,000
1894. Banque de France, à Paris.	2,000
1894. Blanchisserie de Thaon (Vosges).	2,000
1894. Chiris (Léon), sénateur, à Paris.	2,000
1880. Compagnie des chemins de fer du Midi, 54, boulevard Haussmann.	2,000
Compagnie des forges de Châtillon et de Commentry, 19, rue de La Rochefoucaud.	2,000
1894. Compagnie générale des produits chimiques du Midi, à Marseille.	2,000
1894. Coppet (de), à Nice.	2,000
1894. Établissement Malétra, à Petit-Quévilly (Seine-Inférieure).	2,000
1894. Favre (Eugène), à Mulhouse (Alsace).	2,000
1894. Fabrique de produits chimiques de Dieuze (Alsace-Lor- raine).	2,000
1894. Klotz (Victor).	2,000
1894. Manufacture lyonnaise de matières colorantes, à Lyon.	2,000
1880. Pechiney et C ^{ie} , manufacturiers à Salindres (Gard).	1,000
1894. Péchiney et C ^{ie} (A.-R.), à Salindres (Gard).	2,000
1894. Péchiney et C ^{ie} (A.-R.), à Salindres (Gard).	500
1881. Rigaud et Chapoteau, 8, rue Vivienne.	1,000
1894. Rigaud (de la maison R. et Chap.), à Paris.	2,000
1894. Schaeffer et C ^{ie} à Pfaffstatt (Alsace).	2,000
1894. Schaeffer (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace).	1,000
1894. Schaeffer (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace).	2,000
1887. Alvergniat, décédé.	1,000
1880. Armet-de-Lisle, manufacturier, 18, rue Malher.	1,000
1894. Reliquat des opérations du Comité 49 de l'Exposition de Chicago.	1,500
1894-1899. Herran, 30, avenue Henri-Martin, Paris.	3,000
1894. Blin et Blin, à Elbeuf.	1,000
1890. Chambre syndicale des produits chimiques, place des Vosges, 9, à Paris.	1,000
1894. Chambre syndicale des produits chimiques, place des Vosges, 9, à Paris.	1,000
1894. Coignet et C ^{ie} , à Lyon.	1,000
1894. Compagnie parisienne des couleurs d'aniline, à Paris.	1,000
1894. Compagnie générale du gaz, à Paris.	1,000
1890. Compagnie des salins du Midi, 84, rue de la Victoire.	1,000
1894. Couvreur frères, à Paris.	1,000
1890. Dalsace, manufacturier, 6, rue Rougemont.	1,000
1894. Deschamps frères, à Vieux-Jeand'heurs (Meuse).	1,000
1890. Desmazures (Camille), manufacturier, à Paris (décédé).	1,000

Date de la donation.	fr.
1894. Desmazures (Gustave), manufacturier, 8, rue du Parc-Royal, à Paris.	1,000
1894. Desmoutis, Lemaire et C ^{ie} , à Paris.	1,000
1894. Doix Mulaton et Woef, à Lyon.	1,000
1890. Dollfus (Eugène), à Mulhouse (Alsace).	1,000
1890. Eichthal (A. d'), banquier, 42, rue des Mathurins.	1,000
1887. Fontaine, 18, rue Monsieur-le-Prince, à Paris.	1,000
1894. Fumouze, à Paris.	1,000
1894. Garnier et C ^{ie} , à Lyon.	1,000
1890. Gilbert, de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher.	1,000
1890. Grenet, de la maison Armet-de-Lisle, 1, rue de Courty.	1,000
1894. Gros, Roman et C ^{ie} , à Wisserling (Alsace).	1,000
1890. Guimet, manufacturier à Fleurieux-sur-Saône (Rhône).	1,000
1890. Gunzburg (baron Horace de), 7, rue de Tilsitt, Paris.	1,000
1890. Hachette, libraire-éditeur (décédé).	1,000
1894. Hébré et Girault, à Paris.	1,000
1881. Hentsch, Lutscher et C ^{ie} , banquiers, 66, rue de la Chaussée-d'Antin	1,500
1892. Holtzer (Marcel), 19, rue de la Faisanderie, Paris.	1,000
1894. Koechlin frères, à Mulhouse (Alsace).	1,000
1894. Lambiotte (Georges), à Prémery (Nièvre).	1,000
1894. Le Bel (Achille)	1,000
1894. Levainville et C ^{ie} , à Paris.	1,000
1894. Marchéville-Daguin et C ^{ie} , à Paris.	1,000
1890. Masson (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris.	1,000
1894. Masson (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris.	1,000
1894. Mante, Logré et C ^{ie} , à Marseille.	1,000
1894. Max frères, Paris.	1,000
1894. Mines de Bouxwiller, à Laneuveville-devant-Nancy	1,000
1894. Origet et Destreicher à Paris	1,000
1894. Pharmacie Centrale de France, à Paris.	1,000
1894. Périer-Lefranc à Paris.	1,000
1895. Petit (E.), à Paris.	1,000
1894. Pilon frères et Buffet, à Nantes.	1,000
1887. Poulenc frères, manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1,000
1894. Poulenc frères, manufacturiers. 92, rue Vieille-du-Temple.	1,000
1894. Raffinerie Say à Paris.	1,000
1894. Renard, Corron, Bonnet et C ^{ie} , teinturiers, 8, rue Lafont, à Lyon.	1,000
1894. Schlumberger (Théodore), à Mulhouse (Alsace).	1,000
1894. Société anonyme de produits chimiques de Saint-Denis, à Paris	1,000
1894. Société anonyme des verreries et manufactures de glaces d'Aniche (Nord).	1,000
1894. Steiner (Charles), à Ribeauvillé (Alsace).	1,000
1875. Suilliot (H.), président de la Chambre syndicale des produits chimiques 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.	1,000

Date de la donation.		fr.
1894.	Suillot (H.), 21, rue Sainte Croix-de-la-Bretonnerie, à Paris.	1,000
1894.	Usines de produits chimiques de Hautmont (Nord). . .	1,000
1894.	Weiss Fries, à Kingersheim (Alsace).	1,000
1894.	Brasserie de Tantonville.	500
1894.	Lesieur, Desmarais frères, 42, rue des Mathurins, Paris.	500
1894.	Deutsch (les fils de A.).	500
1894.	Fenaille et Despeaux, à Paris.	500
1894.	Grands Moulins de Corbeil.	500
1894.	Guichard, sénateur, à Paris.	500
1894.	Lacroix et C ^{ie} (Antoine), à Trith-Saint-Léger (Nord). . .	500
1894.	Linet (P.), à Paris.	500
1894.	Marnas (J.-A.), à Thurins (Rhône).	500
1894.	Marquet, à Paris.	500
1894.	Société Lestaque, à Marseille.	500
1894.	Borax Company, à Maisons-Laffite	500
1894.	Duclos, frères, fabricants de produits chimiques, à Mar- seille.	500
1894.	Prince (Amédée), à Paris	200
1894.	Tancrède, à Paris	200
1894.	Bardot, à Paris	100
1894.	Berthier, à Paris	100
1894.	Stamm, chimiste, à Wesserling (Alsace)	100

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

Date de l'admission.	
1873.	Ador Émile), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1881.	André (Gustave), 140, boulevard Raspail, Paris.
1883.	Arata (le D ^r Pedro N.), directeur de la oficina quimica y profesor de quimica à la Faculté de Médecine de Buenos-Ayres, 2261, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1890.	Armand, à Moscou (Russie).
1894.	Arth (G.), chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887.	Aubergier, professeur à la Faculté de Clermont-Ferrand (Puy-de- Dôme).
1890.	Bardy, 32, rue du Général-Foy, Paris.
1883.	Baubigny, répétiteur à l'Ecole polytechnique 1, rue Legoff, Paris.
1896.	Béhal (A.), maître de conférences à la Faculté des sciences, secré- taire général de la Société, 111, boulevard de Port-Royal.

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 400 francs.

Date
de
l'admission.

1886. **Bert de Lamarre**, analyste-chimiste et manufacturier, aux Barbades (Antilles anglaises).
1859. **Berthelot**, sénateur, membre de l'Institut, 3, rue Mazarine, Paris.
1886. **Bolton** (H. Carrington), Cosmos Club, Washington, D. C. (États-Unis).
1874. **Bordet** (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain, Paris.
1868. **Bouchardat** (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.
1879. **Bourgeois** (Léon), Dr ès sciences, répétiteur à l'École polytechnique, 1, boulevard Henri IV, Paris.
1858. **Caventou** (Eugène), membre de l'Académie de médecine, 43, rue de Berlin, Paris.
1873. **Chandler** (C.-F.), Columbia-University, 116th St. et Amsterdam Ave, New-York (États-Unis).
1873. **Chatin** (Dr Joannès), maître de conférences à la Faculté des sciences, 174, boulevard Saint-Germain, Paris.
1881. **Cloëz** (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 9, rue Guy-de-la-Brosse, Paris.
1878. **Colby** (Ch. de).
1871. **Coppet** (de), villa Irène, rue Magnan, à Nice (Alpes-Maritimes).
1880. **Delattre** (Charles), 18, rue Visconti, Paris.
1873. **Demarçay** (E.), 8 bis, boulevard de Courcelles, Paris.
1864. **Dewalque**, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1867. **Dupré** (Anatole), 36, rue d'Ulm, Paris.
1879. **Fauconnier** (Ad.), professeur agrégé de la Faculté de Médecine, 36, boulevard des Invalides, Paris.
1893. **Ferrand**, 9, rue Villorsexel, Paris.
1859. **Friedel** (Ch.), membre de l'Institut, 9, rue Michelet, Paris.
1862. **Gal** (H.), professeur à l'École polytechnique, 22, rue Gay-Lussac, Paris.
1894. **Gascard**, professeur à l'École de médecine, 14, rue Alsace-Lorraine, à Rouen.
1880. **Gayon** (O.), professeur à la Faculté des sciences, directeur de la Station agronomique, 41, rue Permentade, Bordeaux (Gironde).
1890. **Genth** (F.-A.), professeur à l'Université 705, North 40th Street, Philadelphie (États-Unis).
1884. **Gernex** (D.), maître de conférences à l'École normale supérieure, 18, rue Saint-Sulpice, Paris.
1873. **Gillet** (Fr.), manufacturier, à Izieux, par Saint-Chamond (Loire).
1879. **Girard** (Ch.), directeur du Laboratoire municipal, 7, rue du Bellay, Paris.
1883. **Godefroy** (l'abbé), ancien professeur à l'Institut Catholique.
1876. **Gorgeu** (Alex.), 2, rue Duban, Paris.
1883. **Gramont** (A. de), docteur ès sciences physiques, au Vignal, à Pau (Basses-Pyrénées), et 81, rue de Lille, Paris.
1877. **Grawitz** (Sam.), 19, boulevard de Nogent, à Fontenay-sous-Bois (Seine).
1876. **Grosheintz** (Henri), maison Scheurer-Rott et C^{ie}, à Thann (Alsace).
1878. **Groves** (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 352, Kennington Road, à Londres, S. E. (Angleterre).

Date
de
l'admission.

1879. **Guerlain** (Aimé), 15, rue de la Paix, Paris.
 1879. **Guerlain** (Gabriel), 19, rue Legendre, Paris.
 1883. **Guerlain** (Jacques), à Bécon-les-Bruyères (Seine).
 1862. **Gaignet**, directeur des teintures à la manufacture des Gobelins, 42, avenue des Gobelins, Paris.
 1859. **Guillaumet**, 27, quai National, à Suresnes (Seine).
 1876. **Haller**, professeur à la Faculté des sciences, 7, rue de la Verrerie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1887. **Hallopeau** (L.-A.), 4, Cité de Varenne (51, rue de Varenne), Paris.
 1873. **Hanriot** (Maurice), membre de l'Académie de médecine, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 4, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
 1862. **Henry** (Louis), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
 1877. **Houdard**, négociant en vins, 7, avenue de la République, Paris.
 1881. **Jayne**, 931, North Broad Street, à Philadelphie (États-Unis).
 1859. **Jungfleisch** (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 74, rue du Cherche-Midi, Paris.
 1891. **Knieder** (X.), administrateur délégué des établissements Malétra, Petit-Quevilly (Seine-Inférieure).
 1895. **Laire** (Ed. de), 92, rue Saint-Charles, à Paris.
 1869. **Lalande** (F. de), 106, boulevard Saint-Germain, Paris.
 1860. **Lauth** (Ch.), 36, rue d'Assas, Paris.
 1869. **Le Bel** (Achille), 25, rue Franklin, Paris.
 1896. **Lecoq de Boisbaudran**, correspondant de l'Institut, 113, rue de Longchamp, Paris.
 1859. **Lieben** (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).
 1854. **Leidié**, pharmacien en chef de l'hôpital Necker, 151, rue de Sèvres, Paris.
 1855. **Martin** (Louis de), à Montrabech, par Lesignan (Aude).
 1870. **Micé**, recteur honoraire, domaine de Menauchon, près Langon (Gironde).
 1857. **Michel** (Léopold), 128, avenue de Neuilly, Neuilly (Seine).
 1890. **Morley** (Forster), directeur du laboratoire de chimie, à University College, 47, Broadhurst Gardens South Hampstead, à Londres, N. W. (Angleterre).
 1896. **Murray**, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres (République Argentine).
 1875. **Nœlting** (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).
 1870. **Norton** (Thomas-Herbert), professeur de chimie à l'Université de Cincinnati, Ohio (U. S. A.).
 1884. **Osmond**, 81, boulevard de Courcelles, Paris.
 1872. **Pabst** (Albert), chimiste, 12, avenue Stinville, à Charenton (Seine).
 1871. **Petit** (A.), trésorier de la Société chimique, 8, rue Favart, Paris.
 1874. **Poorter de Wilde** (E. de), 4, rue des Moineaux, à Gand (Belgique).
 1896. **Quiroga** (Athanasio), professeur à l'Université Calle Montevideo, 1031, à Buenos-Aires (République Argentine).
 1878. **Rémont** (Albert), 91, avenue Niel, Paris.
 1891. **Reverdy**, 27, avenue Pajaudière, à Nantes (Loire-Inférieure).

Date
de
l'admission.

1889. **Richards** (Edgar), 341, West, 88 street, N. Y. New-York (Etats-Unis).
 1875. **Richet** (Ch.), professeur à la Faculté de médecine, 15, rue de l'Université, Paris.
 1871. **Risler** (Eugène), directeur de l'Institut agronomique, 108 bis, rue de Rennes, Paris.
 1887. **Robin** (A.), professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, 53, boulevard de Courcelles, Paris.
 1895. **Romilly** (de), 25, avenue Montaigne, Paris.
 1879. **Sabatier** (Paul), professeur de chimie à la Faculté des sciences, 4, allée des Zéphirs, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1888. **Scheurer** (Albert), à Thann (Alsace).
 1858. **Scheurer-Kestner**, sénateur, 8, rue Pierre-Charroz, Paris.
 1880. **Tanret**, 14, rue d'Alger, Paris.
 1867. **Viard** (Georges), professeur au lycée Louis-le-Grand, 51, boulevard du Montparnasse, Paris.
 1859. **Vigier** (Pierre), pharmacien, 70, rue du Bac, Paris.
 1874. **Vignon** (Léo), professeur à l'Université de Lyon (Rhône).
 1879. **Villiers** (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 30, avenue de l'Observatoire, Paris.
 1876. **Walter** (Dr Elwyn), Mines, Columbia-College, New-York (États-Unis).
 1863. **Willm** (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
 1877. **Wilton** (Francis-Georges), ingénieur à Caylus (Tarn-et-Garonne).

MEMBRES RÉSIDENTS

1880. **Adam** (Paul), 1, rue de Narbonne, Paris.
 1886. **Adet** (Constant), 8, rue Victor-Massé, Paris.
 1888. **Adrian** (L.-Alphonse), 11, rue de la Perle, Paris.
 1899. **Affagard** (Gaston), 57, rue de l'Aqueduc, Paris.
 1898. **Alboui**, pharmacien, 8, rue Favart, Paris.
 1883. **Allain Le Canu** (Jules), 36, quai de Béthune, Paris.
 1888. **Armengaud aîné**, ingénieur civil, 21, boulevard Poissonnière, Paris.
 1897. **Armingeat** (Pierre), 10 bis, rue Piccini, Paris.
 1886. **Arnaud**, professeur au Muséum, 63, rue de Buffon, Paris.
 1896. **Arnaud** (Dr), 4, rue de Sèze, Paris.
 1896. **Aronsohn** (Frédéric), 159, boulevard du Montparnasse, Paris.
 1875. **Aubin**, directeur au Laboratoire des Agriculteurs de France, 12, rue Pernelle, Paris.
 1894. **Audistère**, pharmacien de 1^{re} classe, 20, rue de Rivoli, Paris.
 1888. **Auger**, (V.), 16, rue du Val-de-Grâce, Paris.
 1894. **Barbier**, 19, rue Louis-le-Grand, Paris.
 1876. **Barruel** (Paul), industriel, 70, rue d'Alleray, Paris-Vaugirard.
 1898. **Bastien** (Th.), chimiste au Laboratoire municipal, Paris.

Date
de
l'admission.

1896. **Baugé**, 35, rue Charlot, Paris.
1891. **Bayrac**, professeur agrégé au Val-de-Grâce, 66, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1861. **Béchamp**, 15, rue Vauquelin, Paris.
1889. **Becquet** (C.), 5, rue Jacques-Dulud, Neuilly (Seine).
1882. **Bémont** (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine, Paris.
1898. **Bencker** (Camillo), 120, rue Martre, à Clichy (Seine).
1859. **Bérard** (Paul), 2, rue Casimir-Delavigne, Paris.
1897. **Berger**, 31, rue Denfert-Rochereau, Paris.
1884. **Berlemont** (C.), constructeur d'appareils de chimie, 11, rue Cujas.
1895. **Bernard**, ingénieur-chimiste, 86, rue d'Amsterdam, Paris.
1896. **Bertault** (Maurice), 27, rue Saint-Sulpice, Paris.
1886. **Berte**, chimiste, 8 bis, avenue de Villeneuve-le-Roi, à Thiais (Seine).
1898. **Berthe**, pharmacien, 36, Grande-Rue, à Créteil (Seine).
1891. **Bertrand** (Gabriel), 188, boulevard Voltaire, Paris.
1874. **Bidet** (André), 96, boulevard Saint-Germain, Paris.
1899. **Bidet** (Félix), 8, rue des Écoles, Paris.
1899. **Binet du Jassonneix** (Armand), 9, rue Bertholet, Paris.
1895. **Blaise** (E.-E.), 111, boulevard de Port-Royal, Paris.
1896. **Blanc** (C.), 11, rue Gavarni, Paris.
1892. **Blondel**, 283, boulevard Raspail, Paris.
1888. **Bockairy** (M.), chimiste au laboratoire municipal, 51, rue St-André-des-Arts, Paris.
1889. **Bocquillon**, pharmacien, 2, rue Blanche, Paris.
1889. **Bolléré-Sohnée**, vernis, 19, rue des Filles-du-Calvaire, Paris.
1898. **Bonjean** (Edmond), chef du Laboratoire du comité consultatif d'hygiène publique de France (ministère de l'Intérieur, 20, boulevard Montparnasse, Paris.
1888. **Bonnard** (de), 130, rue Lafayette, Paris.
1897. **Bordé** (Paul), ingénieur-opticien, 29, boulevard Haussmann, Paris.
1890. **Bouchez** (Léon), 142, boulevard Saint-Germain, Paris.
1896. **Boudonard** (Octave), préparateur du cours de chimie minérale au Collège de France, 78, rue Gay-Lussac, Paris.
1897. **Bouhard**, 30, avenue de l'Observatoire, Paris.
1859. **Bouilhet**, 56, rue de Bondy, Paris.
1889. **Bourgeois** (Joseph), manufacturier, 31, rue du Caire, Paris.
1897. **Bourgeois** (R.), 29, rue des Petites-Écuries, Paris.
1877. **Bréal** (Émile), 25, rue de la Collégiale, Paris.
1884. **Brissemoret**, chef de laboratoire à l'Académie de médecine, 58, rue La Fontaine, Paris.
1891. **Brissonnet**, professeur suppléant aux Écoles de médecine et de pharmacie, 1, rue Debrousse, Paris.
1892. **Brochet**, préparateur à l'École de physique et de chimie, 70, rue Claude-Bernard, Paris.
1889. **Brun** (Étienne), 13, rue du Château-d'Eau, Paris.
1894. **Buchet**, directeur de la Pharmacie centrale de France, rue de Jouy, Paris.
1895. **Bugnot**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux, 34, rue de la Ville-L'Évêque, Paris.

Date
de
l'admission.

1886. **Bullier** (L.), 64, rue Gay-Lussac, Paris.
1888. **Cabanes**, chimiste de la maison Sordes et Huillard, à Suresnes (Seine).
1896. **Cahen** (E.), 14, rue Poisson, Paris.
1890. **Cambier**, 6, rue Rataud, Paris.
1888. **Carez** (Henri), 157, boulevard Haussmann, Paris.
1873. **Carnot**, membre de l'Institut, ingénieur des mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
1896. **Carrion**, chef de laboratoire à l'hôpital Saint-Antoine, Paris.
1895. **Chabaud** (Victor), constructeur d'instruments de précision, 58, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
1883. **Chabrie** (Pierre-Camille), docteur ès sciences, sous-directeur du Laboratoire d'enseignement pratique de chimie appliquée, 13, rue Bara, Paris.
1896. **Charabot** (E.), 29, rue des Boulangers, Paris.
1893. **Charon**, 27, rue des Boulangers, Paris.
1888. **Chassevant** (Allyre), professeur agrégé à la Faculté de médecine, 70, rue de Rennes, Paris.
1896. **Chassin**, pharmacien, 2, rue des Tournelles, Paris.
1888. **Chastaing** (P.), professeur agrégé à l'École de pharmacie, pharmacien en chef de l'hôpital de la Pitié, 1, rue Lacépède, Paris.
1896. **Chenal**, 22, rue de la Sorbonne, Paris.
1885. **Chenel** (Louis), chimiste, 25, faubourg du Temple, Paris.
1898. **Chesneau** (Gabriel), ingénieur en chef des mines, professeur à l'École des mines, 18, rue des Pyramides, Paris.
1889. **Choay**, pharmacien, 77, rue des Fourneaux, Paris.
1863. **Christoffe**, 56, rue de Bondy, Paris.
1883. **Claudon** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, 15, rue Hégésippe-Moreau, Paris.
1858. **Clermont** (Ph. de), 8, boulevard Saint-Michel, Paris.
1889. **Clermont** (Arthur), 10, rue des Huissiers, à Neuilly (Seine).
1894. **Cochin** (Denys), député, 53, rue de Babylone, Paris.
1879. **Colson** (Albert), examinateur à l'École polytechnique, 47, rue de Vaugirard, Paris.
1886. **Combes** (Charles), 15, rue Béra, Paris.
1897. **Copaux**, préparateur à l'École de physique et de chimie industrielles, 25, avenue de La Bourdonnais, Paris.
1897. **Cordier**, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 28, rue de la Glacière, Paris.
1894. **Cornette**, pharmacien, 157, rue Nationale, Paris.
1897. **Corries**, pharmacien, 204, rue de Belleville, Paris.
1897. **Couturieux** (Charles), pharmacien, 3, rue Washington, Paris.
1897. **Croulard** (Georges), 70, rue Saint-Maur, Paris.
1891. **Dardanne** (Alfred), pharmacien, 42, quai d'Orléans, Paris.
1884. **Darzens** (Georges), répétiteur à l'École Polytechnique, 24, rue de la Corisaie, Paris.
1864. **Davanne**, 82, rue des Petits-Champs, Paris.
1897. **Deblerno**, 19, rue de Savoie, Paris.

Date
de
l'admission.

1890. Defacqz, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 7, rue du Vieux-Colombier, Paris.
1850. Dehérain (P.-P.), membre de l'Institut, 1, rue d'Argenson, Paris.
1874. Delachanal, 66, rue du Cardinal-Lemoine, Paris.
1896. Delange, interne en pharmacie à l'asile de Ville-Évrard (Seine).
1896. Delarche (Georges), pharmacien, 19, rue Croix-Nivert, Paris.
1894. Delépine, interne à l'hôpital de la Maternité, Paris.
1889. Delval-Pascalis, fabricant de produits chimiques, 5, rue Chapon, Paris.
1891. Demont, 77, rue Gravel, à Levallois-Perret (Seine).
1888. Demoussy, 10, rue Chaptal, à Levallois-Perret (Seine).
1861. Depouilly (Paul), 63, rue des Martyrs, Paris.
1895. Desprez (G.), pharmacien de 1^{re} classe, 115, rue Saint-Honoré, Paris.
1891. Desesquelle (Dr), 14, rue de Beaune, Paris.
1891. Desgrez, professeur agrégé à la Faculté de Médecine, 38, rue de l'Arbalète, Paris.
1893. Despierres (Albert), 21, rue Brée, Paris.
1893. Desvignes, pharmacien, Faubourg Saint-Denis, 42, Paris.
1888. Deutsch (H.), 50, rue de Châteaudun, Paris.
1884. Didier (Paul), Dr ès sciences, examinateur d'admission à l'École spéciale militaire, 5, rue de la Santé, Paris.
1893. Didier (Gaston), 69 bis, boulevard de Courcelles, Paris.
1897. Dienert, 8, Place de la Mairie, à Saint-Mandé (Seine).
1878. Dietz (Henri), 173, rue de Charenton, Paris.
1898. Dimitri (Georges), premier préparateur au Laboratoire du comité consultatif d'hygiène publique de France (ministère de l'Intérieur), 5, rue Victor-Considérant, Paris.
1898. Ditté, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1893. Dronin (René), chef de laboratoire à la Faculté de Médecine, 49, rue de Prony, Paris.
1889. Dubosc frères et Subert, fabricants de produits chimiques, 17, passage Duranton, Paris.
1897. Dufau, 55, rue du Cherche-Midi, Paris.
1897. Duffourc, pharmacien de 1^{re} classe, 19, rue Drouot, Paris.
1889. Duperron, pharmacien, 3 ter, rue des Rosiers, Paris.
1892. Dupont (Justin), 36, boulevard de Clichy, Paris.
1894. Dupont (François), ingénieur-chimiste, 37, rue de Dunkerque, Paris.
1888. Dupuy (Eugène), 23, rue des Boulangers, Paris.
1898. Durrieu (Joseph), 8 bis, rue Campagne-Première, Paris.
1897. Duval, licencié ès sciences, 40, boulevard Malesherbes, Paris.
1888. Eliacheff (M^{me} Pauline), 2, rue Bara, Paris.
1879. Engel, professeur à l'École centrale, 35, avenue de Breteuil, Paris.
1895. Esménard, pharmacien, 169, rue d'Allemagne, Paris.
1898. Esménard (Emile), pharmacien, 73, rue Oberkampf, Paris.
1890. Etaix (L.), chef des travaux pratiques de chimie à la Faculté des sciences, 167, rue de Rennes, Paris.
1875. Etard (A.), répétiteur à l'École polytechnique, 14, rue Monsieur-le-Prince, Paris.

Date
de
l'admission.

1880. **Expert-Besançon**, manufacturier, 187, rue du Château-des-Rentiers, Paris.
1885. **Famel** (Pierre), pharmacien, 86, rue de la Réunion, Paris.
1897. **Favier**, professeur à l'école Duvignau, 60, boulevard de Clichy, Paris.
1894. **Fermé** (G.), 10, rue Auber, Paris.
1880. **Fernbach** (Aug.), 3, square du Croisic, Paris.
1898. **Ferré**, pharmacien, 142, boulevard Saint-Germain, Paris.
1872. **Fèvre** (Albert), fabrique de produits chimiques, au Pecq (Seine-et-Oise).
1880. **Fiévet** (Gustave), 53, rue Réaumur, Paris.
1889. **Fiquet** (Ed.-Raoul), 97, boulevard Arago, Paris.
1897. **Flatau** (J.), 22, rue Denfert-Rochereau, Paris.
1898. **Fosse**, au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne, Paris.
1897. **Fourés** (L.), 110, boulevard Rochechouart, Paris.
1895. **Fourneau** (Ernest), interne à l'hôpital Beaujon, 208, rue du Faubourg-Saint-Honoré.
1892. **Freundler**, Dr ès sciences, préparateur à la Faculté des sciences, 62, boulevard Saint-Germain, Paris.
1890. **Fribourg** (Jules), ingénieur des arts et manufactures, fabricant de produits chimiques, 50, rue des Écoles, Paris.
1867. **Fumouze** (Armand), 78, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris.
1883. **Gall** (Henri), directeur de la Société d'électro-chimie, 42, rue de Clichy, Paris.
1890. **Garnier** (Ch.), pharmacien, 16, rue Royale, Paris.
1897. **Garnier**, 8, rue Nouvelle, Paris.
1891. **Gasselin**, pharmacien en chef à la Maison municipale de la Santé, 200, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris.
1868. **Gautier** (Arm.), membre de l'Institut, 10, rue de Varenne, Paris.
1883. **Gautier** (Henri), 192, rue de Vaugirard, Paris.
1894. **George**, préparateur à l'École de physique et de chimie industrielles, 38, rue Vittal, Paris.
1898. **Gigon** (André), préparateur-adjoint à l'École de Médecine, 7, rue Coq-Héron, Paris.
1888. **Gillet** (E.), 3, rue Payenne, Paris.
1884. **Giraud** (H.), chimiste au chemin de fer de l'Est, 23, rue du Grand-Prieuré, Paris.
1891. **Glaize**, pharmacien, 1, rue Etienne-Dolet, Paris.
1894. **Gobert**, pharmacien, 40, rue des Acacias, Paris.
1895. **Gœlzer**, préparateur au Lycée Buffon, 8, rue des Fourneaux, Paris.
1896. **Gorges**, chimiste au Laboratoire municipal, 63, rue de Paris, à Saint-Mandé (Seine).
1892. **Granger**, 9, rue Gounod, Paris.
1869. **Grimaux** (Ed.), membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique, 123, boulevard Montparnasse, Paris.
1888. **Grimbert**, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin, rue du Faubourg-Saint-Jacques, Paris.

Date
de
l'admission.

1893. **Griner**, préparateur à la Faculté des sciences, 48, rue Gay-Lussac, Paris.
1891. **Guerbet**, pharmacien en chef de l'hôpital Bichat, 37, rue Brochant, Paris.
1896. **Guichard**, 4, avenue de l'Observatoire, Paris.
1897. **Guillemot**, 7, avenue Beaucourt, Paris.
1897. **Guinet**, pharmacien, 87, rue du Temple, Paris.
1894. **Guisselin**, à la Stéréanerie de Clichy, quai de Seine, à Clichy (Seine).
1888. **Hamonet** (l'abbé J.), professeur à l'Institut catholique, 74, rue de Vaugirard (Paris).
1888. **Hatton**, 38, rue de la République, Montreuil-sous-Bois (Seine).
1894. **Hautefeuille**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 26, rue du Luxembourg, Paris.
1896. **Hazard**, ingénieur, 20, rue Fessart, à Boulogne-sur-Seine (Seine).
1893. **Hébert** (Alexandre), préparateur aux travaux pratiques de chimie à la Faculté de médecine, 14, rue Berthollet, Paris.
1894. **Hebré**, 25, rue des Écouffes, Paris.
1896. **Heilmann** (Paul), 4, rue de Cicé, Paris.
1896. **Héliot**, 55, rue Claude-Bernard, Paris.
1887. **Herard** (Ferdinand), 6, rue d'Assas, Paris.
1874. **Herran**, 36, avenue Henri-Martin, Paris.
1887. **Herrenschmidt**, 66, rue des Marais, Paris.
1898. **Horsin-Déon** (Paul), 12, rue Tournefort, Paris.
1897. **Huet**, étudiant à la Faculté des sciences, 86, boulevard Saint-Michel, Paris.
1897. **Jaboin**, pharmacien, 27, rue Miromesnil, Paris.
1899. **Jannettaz** (Édouard), maître de conférences à la Faculté des sciences, 86, boulevard Saint-Germain, Paris.
1891. **Jannettaz** (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, répétiteur à l'École Centrale, 68, rue Claude-Bernard, Paris.
1891. **Jaubert** (Georges), Dr ès sciences, rédacteur des *Actualités scientifiques*, 155, boulevard Malesherbes, Paris.
1880. **Jay** (Henri), 20, rue Gallois, à Bercy.
1897. **Jean**, 155, boulevard Montparnasse, Paris.
1897. **Joanin** (Albert), 272, boulevard Raspail, Paris.
1895. **Joannis**, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, chargé de cours à la Faculté des sciences, 1, rue Rataud, Paris.
1897. **Job**, agrégé, préparateur à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris.
1897. **Joffre** Julesj, 60, rue de Bondy, Paris.
1895. **Jones** (Armand), 1, place de l'Estrapade, Paris.
1888. **Joulie**, 15, rue des Petits-Hôtels, Paris.
1891. **Jourdin**, avenue de l'Est, au Parc-Saint-Maur (Seine).
1899. **Kayser**, docteur ès sciences, directeur du Laboratoire des fermentations, à l'Institut national agronomique, 9 bis, rue d'Assas, Paris.
1898. **Kling** (André), 226, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris.
1894. **Klotz** (Henri), 12, rue de Tilsitt, Paris.

Date
de
l'admission.

1873. **Kreiss** (Adolphe), administrateur directeur des Brasseries de la Meuse, Sèvres (Seine-et-Oise).
1897. **Labbé**, 30, rue du Luxembourg, Paris.
1898. **Lacombe** (Henri), 28 bis, rue du Cardinal-Lemoine, Paris.
1895. **Lafay** (Dr), 54, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris.
1892. **Laffitte** (Vincent de), docteur ès sciences, 2, square du Roule, Paris.
1884. **Lafont**, pharmacien en chef de la Maternité, 2, faubourg Saint-Jacques, Paris.
1871. **Laire** (G. de), 92, rue Saint-Charles, Paris.
1897. **Lambert**, 4, rue de la Tour-des-Dames, Paris.
1882. **Landrin** (Édouard), 76, rue d'Amsterdam.
1890. **Lantz**, 34, boulevard Magenta, Paris.
1897. **Lanzenberg**, 16, rue de l'Arbalète, Paris.
1892. **Lapicque** (Auguste), licencié ès sciences, 15, rue de l'Odéon, Paris.
1891. **Lapresté** (Auguste), professeur au lycée Buffon, 7, rue Charlet, Paris.
1897. **Larrieu**, 144, rue de Rennes, Paris.
1895. **Lasne** (Henri), ingénieur des arts et manufactures, 10, passage Saulnier, Paris.
1881. **Laugier** (Prosper), préparateur de chimie au Muséum, 15, rue des Vallées, à Brunoy (Seine-et-Oise).
1897. **Laurent**, 131, rue d'Assas, Paris.
1896. **LeBeau** (Paul), préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris.
1898. **Lecarme**, 35, rue de Fleurus, Paris.
1878. **Le Chatelier** (H.), professeur au Collège de France et à l'École des mines, 73, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1896. **Leclanché** (Max), 114, boulevard Malesherbes, Paris.
1888. **Léger** (E.), pharmacien en chef de l'hôpital Beaujon, 208, faubourg Saint-Honoré, Paris.
1898. **Le Goff** (Dr J.), 48, boulevard Saint-Germain, Paris.
1864. **Lemoine** (Georges), professeur à l'École polytechnique, ingénieur en chef des ponts et chaussées, 76, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1897. **Lépinos**, pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue de la Vrillière, Paris.
1895. **Lequin**, 94, rue Jouffroy, à Paris.
1888. **Leroy**, professeur au lycée Michelet, 245, boulevard Raspail, Paris.
1889. **Leroy** (V^{ie}), 70, rue Montmartre, Paris.
1889. **Lespieau**, agrégé de l'Université, 110, rue Denfert-Rochereau, Paris.
1894. **Leteur** (F.), préparateur au laboratoire d'enseignement et de recherches chimiques de la Faculté des sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris.
1888. **Lextreit**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Antoine, Paris.
1860. **Lhote** (L.), 16, rue Chanoinesse, Paris.
1882. **Lindet** (Léon), professeur à l'Institut national agronomique, boulevard Saint-Germain, 108, Paris.
1874. **Livache**, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle, Paris.

Date
de
l'admission.

1855. **Lodin**, ingénieur des mines, 3, rue Cambacères, Paris.
1856. **Loiseau**, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, à Paris.
1858. **Lorilleux** (Ch.), à Puteaux (Seine).
1857. **Loyer**, étudiant à la Faculté des sciences, 147, boulevard Saint-Germain, Paris.
1896. **Lucas** (Maurice), 67, rue de Buffon, Paris.
1879. **Luynes** (Victor de), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 16, rue de Bagneux, Paris.
1888. **Macquaire**, 142, rue du Bac, Paris.
1874. **Magnier de la Source**, 46, boulevard Jourdan, Paris.
1888. **Maillard**, 66, rue Escudier, à Boulogne-sur-Seine.
1897. **Malet**, 108, rue Saint-Denis, Paris.
1895. **Mallèvre** (Alfred), directeur du laboratoire de physiologie et de zootechnie de l'Institut agronomique de Joinville-le-Pont, 64, rue Claude-Vellefaux, Paris.
1892. **Mantois** (E.), verrier, 30, rue Lebrun, Paris.
1881. **Maquenne** (Léon), professeur au Muséum, 82, boulevard Beaumarchais, Paris.
1892. **Marage**, docteur en médecine et docteur ès sciences, 15, place de la Madeleine, Paris.
1894. **Marboutin** (Félix), 78, boulevard Saint-Michel, Paris.
1896. **Marie** (Ch.), préparateur à la Faculté des sciences, 71 bis, rue de Vaugirard, Paris.
1888. **Marquet de Vasselot**, 15, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1857. **Marquis**, 4, rue du Fer-à-Moulin, Paris.
1890. **Massignon**, ingénieur, 16, rue de l'Épinette, à Saint-Mandé (Seine).
1899. **Masson**, 2, rue de Lisbonne, Paris.
1891. **Matignon**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 18, rue Le Verrier, Paris.
1881. **Max** (A.), 31, rue des Petites-Écuries, Paris.
1898. **Mayaud**, pharmacien de 1^{re} classe, ancien interne des hôpitaux, 70, boulevard Malesherbes, Paris.
1888. **Meillère** (G.), pharmacien en chef de l'hôpital Tenon, rue de Chine, Paris.
1890. **Mercier**, pharmacien, 158, rue Saint-Jacques, Paris.
1874. **Mermet**, agrégé de l'Université, 8, quai Henri IV, Paris.
1887. **Meslans** (Maurice), 23, boulevard Saint-Germain, Paris.
1883. **Meunier** (Jean), Dr ès sciences, chef des travaux chimiques à l'École centrale, 15, rue des Écoles.
1894. **Midy**, pharmacien de 1^{re} classe, 113, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris.
1897. **Miremont**, 1, rue Eugénie, à Saint-Mandé (Seine).
1892. **Moche** (Georges), ingénieur chimiste, licencié ès sciences physiques, 29, rue du Château-d'Eau, Paris.
1877. **Moissan** (Henri), membre de l'Institut, 7, rue Vauquelin, Paris.
1898. **Montlaur** (comte de), ingénieur des Arts et Manufactures, 41, rue du Colisée, Paris.

Date
de
l'admission.

1897. **Montreuil**, 19, boulevard Magenta, Paris.
 1898. **Mooser** (Werner), ingénieur-agronome, 12, rue Thouin, Paris.
 1897. **Morard**, au 70^e régiment de ligne, 11^e compagnie, à Vitry (Ile-et-Vilaine).
 1890. **Moreigne** (Henri), 55, boulevard Pasteur, Paris.
 1897. **Morel**, 38, boulevard Saint-Marcel, Paris.
 1897. **Mottheau** (Émile-Laurent), 54, rue d'Assas, Paris.
 1897. **Mouneyrat**, 171, rue Saint-Jacques, Paris.
 1890. **Moureu** (Charles), docteur ès sciences, 14, rue de Fontenay à Nogent-sur-Marne (Seine).
 1893. **Mourlot** (A.), licencié ès sciences, 5, rue Herschel, Paris.
 1872. **Muntz** (Achille), chef des travaux chimiques à l'Institut agronomique, 14, rue de Condé, Paris.
 1892. **Muttelel** (Fernand), ingénieur chimiste, licencié ès sciences, avenue Aubert, 86, à Vincennes (Seine).
 1891. **Nägeli** (Ernest), 21, rue Valotte, Paris.
 1897. **Néculcéa** (Eugène), 58, rue Jacob, Paris.
 1894. **Nietzberg**, 18 bis, rue Denfert-Rochereau, Paris.
 1874. **Ogier** (Jules), docteur ès sciences, chef du laboratoire de toxicologie, 1, quai d'Orsay, Paris.
 1883. **Olivier** (Louis), membre du Comité consultatif d'hygiène publique, chef du Laboratoire de toxicologie, à la Préfecture de police, 49, rue de Bellechasse, Paris.
 1893. **Oliviero**, ex-préparateur à l'École de Pharmacie, 21, boulevard du Cours-La-Reine, à Boulogne-sur-Seine.
 1891. **Otto** (Marius), 16, avenue de Neuilly, à Neuilly-sur-Seine (Seine).
 1896. **Pagés**, 31, boulevard Henri IV, Paris.
 1893. **Paillard**, pharmacien de 1^{re} classe, 24, rue de Montessuy, Paris.
 1899. **Paix-Séailles** (Charles), étudiant ès sciences, 25, rue Lauriston, Paris.
 1873. **Parisse**, 49, rue Fontaine-au-Roi, Paris.
 1887. **Patein**, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, Paris.
 1890. **Péchar**, chargé de cours à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris.
 1890. **Philippe** (Louis), préparateur au Muséum, 41, rue Centior, Paris.
 1897. **Picot-la-Beaume**, 61, rue Madame, Paris.
 1898. **Pillet** (Louis), 16, rue Saint-Merri, Paris.
 1889. **Pointet** (Gaston), chimiste, à Villeneuve-la-Garenne (Seine).
 1893. **Polonowsky** (Max.), 10, rue Gérard, Paris.
 1891. **Ponsot**, professeur au lycée Janson de Sailly, 28, rue Vauquelin, Paris.
 1889. **Porlier**, produits chimiques, 3, allée de Longchamps, au Perreux (Seine).
 1875. **Portes**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Louis, 40, rue Bichat, Paris.
 1883. **Poulenc** (Camille), docteur ès sciences, 92, rue Vieille-du-Temple, Paris.
 1898. **Pouret**, 81, Grande-Rue, à Boulogne-sur-Seine (Seine).
 1870. **Prud'homme** (M.), 78, avenue de la Grande-Armée, Paris.

Date
de
l'admission.

1872. **Prunier**, directeur de la Pharmacie centrale des hôpitaux, 47, quai de la Tournelle, Paris.
1890. **Quillard** (Charles), 14, rue Godefroy, Paris.
1898. **Radais** (A.), pharmacien, 18, rue de Ménilmontant, Paris.
1898. **Rabière**, 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris.
1894. **Régnard** (Dr Paul), professeur à l'Institut agronomique, directeur-adjoint du laboratoire de physiologie à la Sorbonne, 224, boulevard Saint-Germain, Paris.
1891. **Réquier**, pharmacien en chef de l'Asile de Villejuif (Seine).
1894. **Riban** (J.), professeur chargé de cours à la Faculté des sciences et professeur à l'École des Beaux-Arts, 85, rue d'Assas, Paris.
1898. **Richaud**, pharmacien en chef de l'hospice d'Ivry (Seine).
1897. **Riche** (Ch.), 6, rue Hallé, Paris.
1893. **Rivals** (Paul), Dr ès sciences agrégé de l'Université, préparateur au Collège de France, 6, rue Thoullier, Paris.
1889. **Rivière** (G.) et C^{ie}, savonnerie, 3, rue du Chemin-Vert, Clichy (Seine).
1885. **Robert** (Ernest), Manufacture de teinture, 61, avenue de Choisy.
1897. **Robin**, pharmacien, 22, boulevard Saint-Germain, Paris.
1895. **Robline**, pharmacien à Villiers-le-Bel (Seine-et-Oise).
1897. **Roques** (Ferdinand), pharmacien de 1^{re} classe, 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
1886. **Rosenberg** (Martin N.), 18, rue du Chemin-de-Fer, à Arcueil (Seine).
1886. **Roux** (Adolphe), 14, rue d'Amsterdam, Paris.
1890. **Roux** (Eugène), ingénieur des Arts et Manufactures, 223, boulevard Raspail, Paris.
1897. **Roy**, 10, rue de Siam, Paris.
1898. **Rubenovitch**, préparateur à la Faculté des Sciences, 19, rue Vauquelin, Paris.
1896. **Saint-Pierre** (Octave), 33, boulevard Henri IV, Paris.
1889. **Sauvageot** (Louis-Auguste), 96, avenue Philippe-Auguste, Paris.
1887. **Sauvalle**, 3, rue Crétet, Paris.
1861. **Schlössing** (Th.), membre de l'Institut, 67, quai d'Orsay, Paris.
1880. **Schlumberger** (E.), 20, rue de la Curc, Auteuil-Paris.
1880. **Schmitt**, docteur en médecine, 6, rue Villersexel, Paris.
1895. **Schneider** (Th.), 5, rue Bosio, Auteuil-Paris.
1883. **Simon** (Louis), 45, rue d'Ulm, Paris.
1880. **Soret** (Lucien), directeur de l'usine Poulenc frères, route de Vitry, à Ivry-sur-Seine.
1897. **Soulès**, 28, place des Vosges, Paris.
1897. **Tabariés de Grandsaignes**, membre de la Société géologique de France, 30, rue de Cività, Paris.
1887. **Tardy**, pharmacien de 1^{re} classe, 7, avenue Marceau, Paris.
1893. **Target** (Émile), 26, rue Saint-Gilles.
1883. **Tassilly**, préparateur au Collège de France, 6, rue des Ursulines, Paris.

Date
de
l'admission.

1874. **Thénard** (baron Arnould), 6, place Saint-Sulpice, Paris.
 1896. **Thibault**, licencié ès sciences, 29, place du Marché-Saint-Honoré, Paris.
 1895. **Thomas** (Victor), 3, rue du Faubourg-Saint-Jacques, Paris.
 1899. **Thompson** (Albert), chimiste, 51, rue de Passy, Paris.
 1897. **Tiffeneau**, interne à l'hôpital Ricord, 111, boulevard de Port-Royal, Paris.
 1892. **Tilly** (Jean), 1, rue Nouvelle-du-Parc, à Arcueil-Cachan (Seine).
 1896. **Tissier** (Clément), 8, rue Custine, Paris.
 1897. **Tissier**, 4, rue Thiboumery, Paris.
 1897. **Tribot**, 54, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
 1895. **Triollet**, pharmacien, 31, rue Bonaparte, Paris.
 1887. **Trillat**, 3, rue Franklin, Paris.
 1897. **Tripier**, pharmacien de 1^{re} classe, 43, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
 1859. **Troost** (L.), membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris.
 1895. **Urbain**, préparateur à la Faculté des sciences, , rue Victor-Cousin, Paris.
 1898. **Urbain** (Édouard), 16, rue du Champ-de-Mars, Paris.
 1896. **Valeur** (Amand), interne en pharmacie, à l'hôpital Ricord, 142, boulevard Montparnasse, Paris.
 1890. **Van-Eyk**, 4, Porte de Sannois, Argenteuil (Seine-et-Oise).
 1885. **Varet**, docteur ès sciences, 4, rue des Abbesses, Paris.
 1891. **Vauthier**, pharmacien de 1^{re} classe, 96, rue du Chemin-Vert, Paris.
 1898. **Vayass**, étudiant en médecine, 158, rue Saint-Jacques, Paris.
 1888. **Vée** (Georges), 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.
 1894. **Verley** (A.), 17, quai de Seine, à Courbevoie (Seine).
 1880. **Verneuil** (Aug.), 25, rue Humboldt, Paris.
 1889. **Vian** (G.), 53, rue de Châteaudun, Paris.
 1898. **Vidal** (Louis), pharmacien de 1^{re} classe, 7, rue du Rocher, Paris.
 1897. **Vieillard** (Camille), pharmacien-chimiste, 30, rue de Trévise, Paris.
 1879. **Vieille** (Paul), ingénieur en chef des poudres et salpêtres, 19, quai Bourbon, Paris.
 1869. **Vigier** (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.
 1880. **Vincent** (Cam.), professeur à l'École centrale, 28, boulevard Saint-Germain, Paris.
 1889. **Virolleaud**, ingénieur, 106, avenue des Ternes, Paris.
 1894. **Viron** (D^r), pharmacien en chef de la Salpêtrière, Paris.
 1885. **Vlasto**, 44, rue des Écoles, Paris.
 1866. **Vogt** (G.), directeur de la manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
 1887. **Voiry** (Edmond), pharmacien, 5, boulevard de Courcelles, Paris.
 1897. **Waydelick**, 11, quai Conti, Paris.
 1887. **Weil**, ingénieur des Arts et Manufactures, 13, rue des Petites-Ecuries, Paris.
 1895. **Winter** (J.), chef de laboratoire à la Faculté de Médecine, 44, rue Saint-Placide, Paris.
 1868. **Wyrouboff** (G.), docteur ès sciences, 20, rue Lacépède, Paris.
 1874. **Yvon**, pharmacien, 26, avenue de l'Observatoire, Paris.

MEMBRES NON RÉSIDENTS

Date
de
l'admission.

1889. **Ackermann** (Eugène), Analytical researche chemist mining Engineer civil of the mining school of the Paris, 9, Winchester, Street S. W. Londres (Angleterre).
1895. **Aguiar** (Alberto d'), docteur en médecine, à l'École Polytechnique, laboratoire de M. Ferreira da Silva, à Porto (Portugal).
1892. **Ali-Riza**, professeur à l'École impériale de médecine, à Constantinople (Turquie).
1881. **Allary** (Eugène), chef du Laboratoire municipal, 3, place de la Halle, à Brest (Finistère).
1897. **Aloy** (Jules-François), préparateur à la Faculté des sciences de Toulouse (Haute-Garonne).
1864. **Andouard** (A.), professeur à l'École de médecine, 8, rue Clisson, à Nantes (Loire-Inférieure).
1888. **André** (E.), pharmacien, à Méru (Oise).
1881. **Apery** (Pierre), pharmacien chimiste, 68, Yuksek-Kaldirin, à Galata, Constantinople (Turquie).
1897. **Arab** (Antoine), pharmacien de 1^{re} classe, à Beyrouth (Syrie).
1897. **Argyropoulos** (Tassos, D.), pharmacien de 1^{re} classe, à Smyrne (Turquie).
1895. **Arroyo** (Dr José, D.), professeur de chimie minérale à l'École polytechnique, à Porto (Portugal).
1899. **Arruda** (Jacintho), docteur en médecine, à Ponta Delgada (Ile Saint-Michel), Açores, *viâ* Lisbonne.
1866. **Artowski**, 32, rue d'Harscamp, à Liège (Belgique).
1875. **Asselin**, fabricant, 4, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1894. **Astre**, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1884. **Athanasesco** (N.), professeur à la Faculté de médecine, 54, strada Scaunele, Bucarest (Roumanie).
1889. **Aulagne**, pharmacien, 47, rue de la République, à Saint-Étienne (Loire).
1895. **Auriol** (H.), professeur de chimie à l'École d'horticulture, rue Senebier, à Genève (Suisse).
1897. **Babel** (Alexis), docteur ès sciences, à Chouilly-sur-Satigny, Genève (Suisse).
1896. **Babu Nagendra Nath Sen Gupta**, druggist, 36, Lower Chitpore Road, Poudzari Balakhana, Calcutta (Inde).
1870. **Baeyer** (Von), recteur de l'Université de Munich, Bavière.
1884. **Bailhache**, 53 *ter*, route Nationale, à Viroflay (Seine-et-Oise).
1895. **Barbey**, pharmacien, à Flixécourt (Somme).
1892. **Bailly** (René), à la Fromagerie de Saint-Thiébauld par Bourmont (Haute-Marne).
1890. **Bailly** (Claude), chimiste en chef du Laboratoire des finances de Chambéry, place du Palais-de-Justice, à Chambéry (Savoie).
1898. **Barache**, pharmacien, à Fourchambault (Nièvre).

Date
de
l'admission.

1878. **Barbier**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
 1894. **Barbier** (Henri), docteur ès sciences, chimiste, 67, avenue de Saxe, à Lyon (Rhône).
 1897. **Barbier** (J.), pharmacien de 1^{re} classe, 40, rue de Paris, à Magny-en-Vexin (Seine-et-Oise).
 1896. **Bardin** (Jean), pharmacien-chimiste, 40, rue de l'Écuyer, à Bruxelles (Belgique).
 1883. **Bardot** (Ch.), ingénieur des arts et manufactures, 274, rue Lecourbe, Paris.
 1888. **Barillot** (E.), à Vesvres, par Tannay (Nièvre).
 1887. **Barral** (Dr Etienne), chef des Travaux de chimie médicale à la Faculté de médecine, 2, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
 1876. **Barré**, fabricant de produits chimiques, à Betton, par Rennes (Ille-et-Vilaine).
 1886. **Barruel** (Numa), chimiste à l'usine de dynamite d'Ablon, par la Rivière-Saint-Sauveur (Calvados).
 1888. **Barthe**, agrégé à la Faculté de médecine, 56, rue de la Teste, à Bordeaux (Gironde).
 1894. **Bayer** (Dr H.-J.), Techn. Chemiker, Rietzdorf a. d. Pack, Cill Wöllaner, Bahn-Steiermark (Autriche).
 1896. **Bayle**, pharmacien, à Bayonne (Basses-Pyrénées).
 1881. **Bechi** (Guido de), administrateur de la Société centrale de produits chimiques, 7, avenue Pinel, à Asnières (Seine).
 1893. **Beilstein**, Académie des sciences, 8^e ligne, n° 17, à Saint-Petersbourg, W. O. (Russie).
 1893. **Belugou** (docteur Guillaume), licencié ès sciences, pharmacien supérieur, 3, boulevard Victor-Hugo, à Montpellier (Hérault).
 1893. **Benneville** James S. de), 1716, Pine St., Pa., Philadelphie (États-Unis).
 1889. **Berg**, (A.), professeur suppléant de chimie à l'École de médecine de Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1896. **Bergé** (Albert), agrégé, chef des travaux chimiques à l'Université, 112, rue de la Poste, à Bruxelles (Belgique).
 1888. **Bernhard**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Etrépagny (Eure).
 1893. **Berthier** (Albert), 31, rue de Jussieu, à Rouen (Seine-Inférieure).
 1898. **Besson**, professeur-adjoint à l'Université, 5, impasse Cauvigny, à Caen (Calvados).
 1896. **Biarnés**, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie de Toulouse (Haute-Garonne).
 1896. **Bietrix** (Alexandre), chimiste à la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).
 1883. **Billaudot**, à Bellevue (Seine-et-Oise).
 1886. **Biosca** (Dr Placido), 14, calle de Galiano, à la Havane (Cuba).
 1898. **Bistrzycki**, professeur de chimie générale à l'Université de Fribourg (Sui-se).
 1890. **Blaise** (Victor), 88, boulevard Beaumarchais, Paris.
 1890. **Blanchon-Allegret**, produits chimiques, 1, rue Saint-Joseph, Lyon (Rhône).

Date
de
l'admission.

1877. **Blarez** (le Dr Charles), professeur à la faculté de Médecine, 89, rue Porte-Dijeaux, à Bordeaux (Gironde).
1898. **Bedroux**, Maître de conférences à la Faculté des Sciences, 3, rue de Mexico, à Poitiers (Vienne).
1895. **Bollemont** (Grégoire, de), 39, place Carrière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1837. **Bonelli** (Louis-Georges), pharmacien, 25, Via-Orfane, à Turin (Italie).
1890. **Bonna** (Auguste-E.), docteur ès sciences, 6, rue Saint-Léger, à Genève (Suisse).
1896. **Bourcet** (Paul), 21, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1886. **Bourgeois** (Ed.), 15, rue Bosquet, à Liège (Belgique).
1885. **Bouveault** (L.), maître de conférences à la Faculté des sciences, 74, rue Nationale, à Lille (Nord).
1895. **Braconnier** (A.), 9, quai Marcellis, à Liège (Belgique).
1898. **Braemer** (Gustave), chimiste, à Izieux (Loire).
1893. **Brancovisci**, ingénieur chimiste, 222, Caloa Vittoria, à Bucarest (Roumanie).
1896. **Bray** (Albert), docteur ès sciences, chaussée de Wavre, à Bruxelles (Belgique).
1890. **Brigonnnet père**, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis (Seine).
1895. **Briones**, professeur de chimie analytique à l'Université de Santiago (Chili).
1891. **Brison** (J.), Ingénieur chimiste, 100, rue Amelot, Paris.
1897. **Brisac** (Marc), préparateur de chimie générale à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1886. **Brizard**, professeur au Collège Sainte-Barbe, Paris.
1895. **Brunel**, lieutenant au 5^e régiment d'artillerie, 3, rue des Martelots, à Besançon (Doubs).
1893. **Brunner**, professeur à l'Université, 3, avenue Dauvel, Lausanne (Suisse).
1895. **Buart** (Charles), chimiste, apartado, 283, à Mexico (Mexique).
1891. **Buisine** (A.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1889. **Buisine** (P.), préparateur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1882. **Burcker**, Réserve des médicaments, 2, rue Liandier, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Butureano** (V.-C.), professeur au lycée, Strada Golia, 67, à Jassy (Roumanie).
1897. **Caillot** (Théodore), pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, à Caen (Calvados).
1884. **Capdeville** (F.), pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1889. **Cappelle**, pharmacien de 1^{re} classe, 16, rue de Tournai, à Tourcoing (Nord).
1880. **Carel** (Paul), Usine de Voutré, à Voutré (Sarthe).
1897. **Carré**, à Luzarches (Seine-et-Oise).
1870. **Casthelax** (Charles), poterie de Belbeuf, près Rouen (Seine-Inférieure).
1895. **Causse**, à la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).
1895. **Cavalier** (Jacques), maître de conférences à la Faculté des sciences de Rennes (Ille-et-Vilaine).

Date
de
l'admission.

1874. **Cazeneuve** (Dr Paul), professeur à la Faculté de médecine, 21, quai Saint-Vincent, à Lyon (Rhône).
1887. **Chalkley Palmer** (T.), Box. 19, Chester. Pa. (États-Unis).
1898. **Champigny**, pharmacien de 1^{re} classe, 3, rue du Chemin-de-Fer, a Saint-Denis (Seine).
1888. **Chancel** (Félix), ingénieur des Arts et Manufactures, 34, rue Saint-Jacques, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1876. **Chandler** (W.-H.), Bethléem, Pensylvanie (États-Unis).
1892. **Charpin** (de), au château de Feugerolle, Le Chambon (Loire).
1896. **Charpy** (G.), docteur ès sciences, 27, avenue de la Gare, à Montluçon (Allier).
1897. **Chauvet**, pharmacien, 35, rue Brizonnet, à Tours (Indre-et-Loire).
1893. **Chavanne** (L.), pharmacien, route de Carouze à Genève (Suisse).
1886. **Chesnais**, industriel, 39, rue Tanger, à Rouen (Seine-Inférieure).
1897. **Chiris** (Georges), à Grasse (Alpes-Maritimes).
1877. **Cholley** (Paul), pharmacien, 3, avenue de la Gare, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
1891. **Chuard**, professeur de chimie agricole, à l'Université de Lausanne (Suisse).
1890. **Chuit** (Philippe), docteur ès sciences, 10, rue Gutenberg, à Genève (Suisse).
1889. **Claisen** (Dr L.), Chemiseder Institut der Universität Kiel Brunswickerstrasse, n° 2, à Kiel (Allemagne).
1889. **Claudon** (Gustave), à Denain (Nord).
1866. **Clève** (Dr P.-T.), professeur à l'Université d'Upsal (Suède).
1889. **Closel** (F. du), ingénieur, 89, chemin de Gerland, à Lyon (Rhône).
1888. **Coignet** (J.), industriel, fabricant de produits chimiques, 12, quai Brotteaux, Lyon (Rhône).
1896. **Collet**, 5, place des Capucins, à Lyon (Rhône).
1898. **Collin** (Dr Henri-Victor-Albert), chimiste à la manufacture Hubner Savintki-Perenlok, à Moscou (Russie).
1884. **Coloriano**, docteur ès sciences, professeur à l'École normale de Bucarest (Roumanie).
1891. **Coreil**, pharmacien, cours Lafayette, Toulon (Var).
1896. **Cornet** (Albert), 20, rue du Bastion, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1877. **Corron**, 27, rue Godefroy, à Lyon (Rhône).
1895. **Corvisy**, professeur au lycée, 75, rue Carnot, à Saint-Omer (Pas-de-Calais).
1878. **Cossa** (Alph.), directeur à l'École d'application des ingénieurs, Palais du Valentino, à Turin (Italie).
1889. **Cottelle** (A.), manufacturier, à Ponthierry (Seine-et-Marne).
1873. **Cotton**, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon (Rhône).
1892. **Courtois**, 28, rue de la Briche, à Saint-Denis (Seine).
1886. **Couturier** (François), Maître de conférences à la Faculté des Sciences, 243, avenue de Saxe, à Lyon (Rhône).
1862. **Crafts** (J.-M.), professeur à l'Institut technologique, à Boston (Mass.), 30, avenue Henri-Martin, Paris.

Date
de
l'admission.

1800. **Crismer** (Léon), professeur à l'École militaire, 58, rue de la Concorde, à Bruxelles (Belgique).
1897. **Dams** (Jules), licencié en sciences mathématiques et physiques, rue Jeanne-d'Arc, 10 bis, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1881. **David**, teinturier, à Arcueil-Cachan (Seine).
1891. **Debains**, 67, avenue de Saint-Cloud, à Versailles (Seine-et-Oise).
1895. **Defourneaux** (Georges), chimiste au Laboratoire municipal, Hôtel-de-Ville, le Havre (Seine-Inférieure).
1884. **Delacre**, professeur à l'Université, chaussée de Courtrai, 129, à Gand (Belgique).
1894. **Delancey**, W. Ward, préparateur de chimie, school of mines, Columbia College, 41, East Forty-Ninth street, à New-York (États-Unis).
1885. **Delaurier**, ingénieur-électricien, 77, rue Daguerre, Paris.
1893. **Delecœur** (A.), préparateur au laboratoire de Pharmacie de l'Université de Gand (Belgique).
1895. **Demolon** (S.), ancien interne des hôpitaux, pharmacien de 1^{re} classe, à Bayonne (Pyrénées-Orientales).
1889. **Denigès** (Dr), professeur à la Faculté de médecine de l'Université, 53, rue d'Alzon, Bordeaux (Gironde).
1861. **Depouilly** (Charles), 32, rue du Faubourg-Poissonnière, Paris.
1891. **Desbief** (Maurice), administrateur de la Société des Raffineries de Saint-Louis, 2, rue de la Grande-Armée, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1895. **Desforges** (Léon), pharmacien de 1^{re} classe, à Méru (Oise).
1890. **Desvignes**, 57, rue de Nanterre, à Asnières (Seine).
1897. **Digout** (Amédée), 108, rue de la Garenne, à Courbevoie (Seine).
1895. **Domergue**, pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889. **Donard**, 11, rue Édouard-Detaille, Paris.
1890. **Dony**, 327, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1897. **Dorange**, chimiste, rue de l'Union, 19, à Alfortville (Seine).
1892. **Doremus** (Dr Ch.-A.), professeur, Lex Avenue, 92, New-York (États-Unis).
1898. **Duboin**, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1899. **Dubois** (C.), fabricant de produits chimiques, chemin de Montalivet, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1899. **Dubosc**, produits chimiques, au Havre (Seine-Inférieure).
1895. **Ducru** (Capitaine), chef du Laboratoire de la section technique de l'artillerie, 1, place Saint-Thomas-d'Aquin, Paris.
1898. **Dudley** (Ch.-B.), chimiste à the Pennsylvania Railroad Company Drawer, 384, Altoona, Pa (États-Unis).
1894. **Duisberg** (L.), directeur des fabriques de matières colorantes, au-fois Bayer et C^{ie}, à Elberfeld (Allemagne).
1897. **Durand**, préparateur à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1895. **Dutoit** (Paul), 14, route de Malapron, à Genève (Suisse).

Date
de
l'admission.

1881. **Duvillier** (E.), professeur à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1886. **Effront** (Dr Jean), 8, avenue de la Hulpe, à Boisfort-lez-Bruxelles (Belgique).
1883. **Ehrmann**, sous-directeur de l'Usine Poirrier, à Saint-Denis (Seine).
1891. **Essner** (Jules), à Banyuls-sur-Mer (Pyrénées-Orientales).
1894. **Eury**, 2, rue du Temple, à La Rochelle (Charente-Inférieure).
1895. **Favrel**, chargé de Cours à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Férée** (Jules), chef des travaux chimiques à l'Institut chimique, 34, rue Sellier, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1898. **Fesquet**, ancien élève de l'École normale, professeur au collège de Dunkerque, 44, avenue Faidherbe, à Malo-les-Bains (Nord).
1884. **Figuier** (Albin), professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux (Gironde).
1896. **Fillion** (l'abbé Ph.-J.), professeur à l'Université Laval, à Québec (Canada).
1892. **Fischer** (E.), professeur à l'Université, 35, Georgenstrasse (Berlin). (Allemagne).
1891. **Flavitsky** (Dr F.), professeur à l'Université de Kasan (Russie).
1889. **Fleurant** (E.), professeur de chimie industrielle au Conservatoire national des Arts et Métiers, 20, rue Milton, Paris.
1895. **Fonsses-Diacon** (Henri), chef des travaux de chimie à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1885. **Forcrand** (R. de), professeur à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1893. **Fournier**, professeur au lycée de Besançon (Doubs).
1896. **Fournier** (D.), chimiste essayeur du commerce, 8, rue Ventura, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1872. **Franchimont** (Dr A.-J.-N.), professeur à l'Université, Rapenburg, 104, à Leyde (Pays-Bas).
1894. **Franck** (Léon), chimiste métallurgiste à Esch-sur-l'Alzette (grand-duché de Luxembourg).
1898. **Gambier**, 208 bis, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris.
1893. **Gardair** (Aimé), directeur de la Compagnie générale des produits chimiques du Midi, 51, rue Saint-Ferréol, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1888. **Gastine**, délégué régional de l'agriculture, 139, boulevard de Longchamp, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Genvresse**, professeur à la Faculté des sciences, 7, rue Gambetta, à Besançon (Doubs).
1894. **Gérard** (Dr E.), pharmacien supérieur, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, 11, rue de Metz, à Toulouse (Haute-Garonne).
1899. **Gesché** (L.), pharmacien, préparateur, 73, rue de la Porte-d'Anvers, à Gand (Belgique).
1887. **Gigodot et Laprévôté**, 3, rue de Béarn, Lyon (Rhône).
1895. **Gillet** (Camille), docteur ès sciences, professeur de chimie à l'École supérieure des textiles, à Verviers (Belgique).

Date
de
l'admission.

1871. **Girard** (de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).
1895. **Girardet** (Fernand), 9, rue Sigisbert-Adam, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1875. **Giraud**, chimiste, à la Manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
1894. **Givaudan** (Xavier), fabricant de produits chimiques, 38, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
1875. **Gladysz**, directeur des usines de Mante, Lagré et C^{ie}, à Montredon, près Marseille (Bouches-du-Rhône).
1874. **Glaizot**, à Aber Wrach (Finistère).
1895. **Gordon** (Dr Antonio de), professeur de physiologie à l'Université de la Havane (Ile de Cuba).
1894. **Gras** (J.), pharmacien, allée de la Liberté, à Cannes (Alpes-Maritimes).
1880. **Graebe** (C.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
1877. **Green**, (W. H.), 204, North, 36th Street, à Philadelphie (États-Unis).
1883. **Griffiths** (Dr A.-B.), professeur de chimie et de pharmacie, 12 Knowle Road, Brighton Londres (Angleterre).
1899. **Grignard** (Victor), chef des travaux de chimie générale à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1898. **Grimal** (Émilien), licencié ès sciences, pharmacien en chef des Travaux chimiques à l'École de Médecine d'Alger (Algérie).
1895. **Guérin** (René), chimiste à la Monnaie de Guatemala (Amérique centrale).
1896. **Guérin**, pharmacien, à Evian-les-Bains (Haute-Savoie).
1895. **Guelliot**, pharmacien, à Vouziers (Ardennes).
1883. **Guichard** (P.), chimiste, rue de Bourgogne, 24, à Meudon (Seine).
1896. **Guinchant**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 177, rue Saint-Jean, à Caen (Calvados).
1874. **Gundelach** (Émile), 28, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1883. **Guntz**, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue de l'Hospice, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Guye** (Philippe-A.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
1888. **Guyot** (Alfred), à l'Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1895. **Haddon**, 52, rue Saint-Georges, à Port-Louis (Ile Maurice).
1895. **Hakki-Bey** (Ismail), essayeur de la Monnaie, à Constantinople (Turquie).
1888. **Halдар** (Dr), Aheri tottah Street, à Calcutta (Indes).
1888. **Hausser**, 2, rue Thoullier, Paris.
1888. **Haefely**, à Sainte-Marie-aux-Mines (Alsace).
1884. **Held** (A.), professeur à l'École supérieure, de pharmacie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1897. **Hélier** (H.), maître de conférences à la Faculté des sciences, 320, avenue de Saxe, à Lyon (Rhône).
1894. **Héroult**, directeur technique de la Société électro-métallurgique, à la Praz, près Modane (Savoie).
1897. **Hollard** (A.), Chef du Laboratoire central de l'usine de la Compagnie française des métaux, 40, avenue de la Gare, à Epinay-sur-Seine (Seine).
1896. **Holleman** (A.-F.), professeur à l'Université de Groningue (Pays-Bas).

Date
de
l'admission.

1886. **Hugounenq** (L.), professeur de chimie minérale à la Faculté de médecine, 24, quai de la Guillotière, à Lyon (Rhône).
1894. **Imbert**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1884. **Istrati**, laboratoire de chimie organique, 10, quai de la Dambovită, à Bucarest (Roumanie).
1885. **Jacquemin** (Georges), chimiste, à Malzéville, près Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Jaubert** (Dr Georges), docteur ès sciences, Rédacteur des *Actualités Scientifiques*, 155, boulevard Malesherbes, Paris.
1898. **Jeancard** (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, à Cannes (Alpes-Maritimes).
1873. **Jeanmaire** (P.), chimiste, chez MM. Kœchlin frères, 21, rue d'Altkirch, à Mulhouse (Alsace).
1892. **Johnson** (Dr Manuel), professeur à l'Université, Obispo 53, Apartado 466, à la Havane (Cuba).
1896. **Joncoux**, pharmacien de 1^{re} classe, 6, rue Vullfran, à Abbeville (Somme).
1873. **Jouvain** (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).
1891. **Juillard**, 80, cours d'Erbouville, à Lyon (Rhône).
1895. **Kablukow** (Ivan), professeur agrégé au Laboratoire de chimie de l'Université, à Moscou (Russie).
1888. **Kahlbaum** (Dr G.), professeur à l'Université de Bâle, 6, Steinvarstadt (Suisse).
1877. **Kienlen** (Paul), directeur de la Société française de l'alumine pure, 8, boulevard Saint-Louis, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1896. **Kinney** (Charles, N.), Drake University des Moines, Iowa Chicago (États-Unis).
1887. **Klobb**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Koch**, de la Compagnie d'Anthine, au Tremblay, près Creil (Oise).
1866. **Kœchlin** (Horace), 19, avenue du Mont-Riboudet, à Rouen (Seine-Inférieure).
1888. **Kœchlin** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, à Lœrrach, (Grand-Duché de Bade).
1888. **Kolb**, établissement Kuhlmann, à Lille (Nord).
1894. **Kowalski** (Joseph de), professeur à l'Université de Fribourg (Suisse).
1882. **Krause** (Dr G.), rédacteur de la *Chemiker Zeitung*, à Cœthen (Anhalt).
1898. **Kruszewski** (Casimir de), à Petrovskie-Zavody, gouvernement d'Ekaterinoslav, chemin de fer Catherine (Russie méridionale).
1890. **Labesse**, professeur suppléant à l'École de médecine, Angers (Maine-et-Loire).
1897. **Lacaze**, directeur, professeur de l'École de chimie et de teinture, cours Fauriel-Vivaraise, à Saint-Étienne (Loire).
1888. **Lachaud** (Marcel), planteur à Saramea par Lutea (Nouvelle-Calédonie).

Date
de
l'admission.

1883. **Ladenburg**, professeur à l'Université, 43, Kaiser Wilhelmstrasse, Breslau (Allemagne).
1894. **Lambiotte**, à Prémery (Nièvre).
1886. **Lambling**, à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Lille (Nord).
1894. **Lavaux**, 1, place de la Sorbonne, Paris.
1885. **Ledent** (Marcel), docteur ès sciences, préparateur à l'Université de Liège (Belgique).
1894. **Lederlen**, directeur de la Blanchisserie de Thaon (Vosges).
1896. **Lefèvre** (Léon), ingénieur, préparateur de chimie à l'École polytechnique, 140, avenue de Villiers, Paris.
1897. **Lejeune** (Georges), chef de fabrication à la brasserie Burgelin, à Nantes (Loire-Inférieure).
1889. **Lelou** (Henri), chimiste en chef des douanes, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1888. **Leloup**, ingénieur à la soudière Solvay et C^e, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Longfeld** (M.-Félix), University of Chicago, à Chicago (Etats-Unis).
1893. **Lenoble** (E.), 28 bis, rue Négrier, à Lille (Nord).
1892. **Lepercq** (Gaston), 3, rue Martin, Lyon (Rhône).
1888. **Lepierre** (Charles), professeur de chimie à l'École industrielle, à Coimbra (Portugal).
1890. **Le Royer** (Alexandre), Dr ès sciences, 21, rue Tœpffer, à Genève (Suisse).
1881. **Léser** (Georges), 125, rue Vendôme, à Lyon (Rhône).
1891. **Lescène**, pharmacien, à Livarot (Calvados).
1875. **Lescœur**, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs, à Lille (Nord).
1886. **Liagre** (Charles), à Boves (Somme).
1891. **Lidoff**, professeur à l'Institut technologique de Kharkoff (Russie).
1891. **Linebarger** (C.-E.), 2601 Calumit av., Chicago (Illinois), Etats-Unis.
1885. **Liotard**, pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue de France, à Nice (Alpes-Maritimes).
1885. **Lobry de Bruyn** (Dr C.-A.), 2, Parkstr. 151, à Amsterdam (Hollande).
1898. **Lolson** (Edouard), ex-préparateur à l'École supérieure de pharmacie de Paris, pharmacien de 1^{re} classe, à Montoire (Loir-et-Cher).
1890. **Long**, directeur de l'Usine des lampes électriques, à Alfortville (Seine).
1883. **Louguinine**, docteur honoraire, professeur de thermochimie à l'Université de Moscou (Russie).
1887. **Louise**, professeur à la Faculté des sciences de Caen (Calvados).
1884. **Loviton**, chimiste, Stradmann, 16, à Belfort (Territoire de Belfort).
1886. **Machado** (Virgilio), conseiller, professeur de chimie à l'Institut industriel et commercial, à Lisbonne (Portugal).
1886. **Machado** (Achilles), professeur de chimie à l'École polytechnique, à Lisbonne (Portugal).
1887. **Maegherman** (Albert-Eugène), 40, boulevard des Écoles, à Lens (Pas-de-Calais).
1898. **Maillard** (Louis), préparateur à la Faculté de médecine, place Carnot, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

Date
de
l'admission.

1885. **Malbos** (Aimé), à Bessèges (Gard).
1888. **Malbot** (H.), chargé de cours à l'École supérieure des sciences, 7, rue Saint-Augustin, à Alger (Algérie).
1877. **Mallet** (Dr J.-W.), University of Virginia, Albermale Cr, Virginia (États-Unis).
1895. **Manceau**, professeur au Collège d'Épernay (Marne).
1890. **Mansion** (A.), directeur de l'Usine Tancrède, 20, rue de la Haie-Coq, à Aubervilliers (Seine).
1896. **Marcourt** (Dr), médecin de la marine, à Diego Suarez (Madagascar).
1878. **Margottet**, recteur de l'Université de Lille (Nord).
1888. **Marquet**, ingénieur des mines, directeur de la soudière Solvay et Co, usine de Varangéville à Dombasle, par Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1876. **Marsault**, pharmacien, 42, rue Porte-Chartraine, à Blois (Loir-et-Cher).
1898. **Marston Taylor Bogert** (A. B. Ph. B.), instructor in organic chemistry, Columbia University, New York City (États-Unis).
1886. **Martimon**, 19, rue des Tournelles, à Lyon (Rhône).
1889. **Masset**, pharmacien de 1^{re} classe, 78, Grande-Place, à Cambrai (Nord).
1894. **Massol**, professeur à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1882. **Masure** (Félix), pharmacien, 26, avenue Cartault, à Puteaux (Seine).
1898. **Meyer** (H.), docteur ès sciences. Adjoint au Laboratoire de l'Université de Prague (Autriche).
1898. **Meyer** (Raymond-Camille), ingénieur des Arts et Manufactures, 9, rue Braconnot, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1891. **Meyerhoffer** (Dr W.), Wilmsdorf b. Berlin Uhlandstrasse, 39 (Allemagne).
- Michaud**, 89, avenue de la République, à Aubervilliers (Seine).
1892. **Michel** (Edmond), préparateur à l'Institut chimique, 9, rue Sigisbert-Adam, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1896. **Michel** (Tranquille), ingénieur des Ponts et Chaussées, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1898. **Miguirditchian**, pharmacien à Brousse (Turquie d'Asie).
1889. **Millery**, chimiste aux hauts fourneaux de Jarville, 33, rue du Montet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Minguin**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Nancy (Institut chimique) (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Moitessier** (Dr J.), professeur agrégé à la faculté de médecine, 3, boulevard Ledru-Rollin, à Montpellier (Hérault).
1889. **Moncour**, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.
1898. **Mongin** (Henri), pharmacien, à Nogent-sur-Seine (Aube).
1887. **Monnet**, Usine Gilliard, Monnet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1897. **Montaland** (Louis), préparateur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1898. **Moreau**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).

Date
de
l'admission.

1898. **Morel** (Albert), 15, rue Chazières (Croix-Rousse), à Lyon (Rhône).
 1898. **Morin**, professeur à l'École de médecine de Besançon (Doubs).
 1898. **Motte**, chimiste, 7, rue du Jambon, à Saint-Denis (Seine).
 1896. **Mourelo** (Jose Rodriguez), professeur assistant de chimie à l'École centrale des Arts-et-Métiers, 96, Calle de Serrano, à Madrid (Espagne).
 1894. **Mouren**, pharmacien, à Biarritz (Basses-Pyrénées).
 1890. **Mouy**, pharmacien de 1^{re} classe, à Senlis (Oise).
 1887. **Müller** (J.-A.), Dr ès sciences, professeur, 6, rue Michelet, à Mustapha-Alger (Algérie).
 1899. **Müller** (Paul), maître de conférences à la Faculté des sciences. Institut chimique de Nancy, 1, rue Granville (Meurthe-et-Moselle).
 1898. **Nadkarni** (Dr), directeur de l'*Office of the indian medico-surgical Review*, 26, Partasarthy Samy Street, à Madras (Hindoustan).
 1875. **Naudin**, 12, rue des Ormonds, à Bois-Colombes (Seine).
 1873. **Nilson** (Dr L.-F.), professeur, à Albano, Stockholm (Suède).
 1883. **Ordonneau**, pharmacien, 15, rue Turner, à Cognac (Charente).
 1888. **Ossipoff** (Iwan), au laboratoire de chimie de l'Université, à Karkow (Russie).
 1897. **Padova** (Robert), 397, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1886. **Parmentier**, professeur à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
 1899. **Parrain**, pharmacien de 1^{re} classe, 12, place Saint-Nicolas, Le Mans (Sarthe).
 1892. **Paul**, professeur au Lycée d'Alais (Gard).
 1897. **Payze**, pharmacien, à Guayaquil (République de l'Équateur).
 1896. **Pechmann** (H. von), professeur de chimie organique à l'Université de Tubingen, Wurtemberg, Wilhemstrasse, 9 (Allemagne).
 1898. **Pelabon** (H.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Lille, 8, rue Condé, à Anzin (Nord).
 1889. **Perré** (A.) et fils, stéariniers, à Elbeuf (Seine-Inférieure).
 1893. **Perrier** (Gustave), maître de conférences à la Faculté des sciences de Rennes (Ille-et-Vilaine).
 1899. **Perrussel** (Michel), chez MM. Gilliard, Monnet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
 1894. **Petri**, administrateur des mines de Bouxwiller (Basse-Alsace).
 1890. **Pictet** (Amé), 2, Terrasse Saint-Victor, à Genève (Suisse).
 1898. **Pierron** (Paul), chef des Travaux à l'École de chimie de l'Université, 4, rue Sala, à Lyon (Rhône).
 1889. **Pillot** (Arthur), professeur au lycée de Charleville (Ardennes).
 1889. **Pilon frères et Buffet**, manufacturiers, à Chantenay-sur-Loire (Loire-Inférieure).
 1898. **Pinard**, pharmacien, 22, rue de l'Arsenal, à Angoulême (Charente).
 1897. **Piollet** (Gaston), étudiant à l'Institut chimique, 4, rue de la Pépinière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1895. **Platt** (Charles), professeur de chimie et de toxicologie au Collège médical Hahnemann, à Philadelphie (Etats-Unis).
Plimpton (R.-T.), 23, Landowne Road, S. W. London (Angleterre).

Date
de
l'admission.

1896. **Poli** (Théodore), pharmacien de 1^{re} classe, 15, cours Napoléon, à Ajaccio (Corse).
1894. **Porcher**, professeur de physique et de chimie à l'École vétérinaire de Lyon (Rhône).
1891. **Potylitzine**, professeur à l'Institut agronomique et forestière, Novo Alexandria, gouvernement Lublin (Russie).
1892. **Prevost**, pharmacien à Gaillon (Eure).
1898. **Pressoir**, pharmacien de 1^{re} classe, à Port-au-Prince (Haïti).
1895. **Pury** (Hermann de), professeur à Neuchâtel, Suisse.
1886. **Quantin**, directeur de la Station agronomique, 50, rue d'Illiers, à Orléans (Loiret).
1886. **Quessaud** (J.), 86, Grande-Rue, à Nogent-sur-Marne (Seine).
1886. **Raoult**, membre correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 2, rue des Alpes, Grenoble (Isère).
1877. **Raynaud** (Hipp.), chimiste, 5, rue des Fêtes, à Paris.
1872. **Reboul** (E.), doyen de la Faculté des sciences, 39, allée de Meilhan, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1884. **Recoura**, doyen à la Faculté des sciences, directeur de la Station agronomique de la Côte-d'Or, 12, rue Pelletier-de-Chambure, à Dijon (Côte-d'Or).
1897. **Renaud** (G.), pharmacien, à Claye-Souilly (Seine-et-Marne).
1878. **Reverdin** (Fr.), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1897. **Reynès**, 18, rue du Bel-Air, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889. **Rey Pailhade** (de), 18, rue St-Jacques, à Toulouse (Haute-Garonne).
1888. **Reychler** (Dr Albert), professeur à l'Université de Bruxelles, Saint-Nicolas (Waas) (Belgique).
1897. **Ribiéro**, pharmacien de 1^{re} classe, préparateur à la Faculté de médecine de Bordeaux (Gironde).
1883. **Ricciardi** (Leonardo), professeur de chimie et directeur de l'Institut royal technique, à Girgente (Sicile).
1878. **Richard** (J.-Auguste), Directeur de la Société céramique 52, Corso Venezia, à Milan (Italie).
1892. **Richard** (Camille), préparateur de chimie à l'Institut chimique de Nancy, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Riché**, à Lisores, par Lyons-la-Forêt (Eure).
1890. **Rietsch**, professeur de chimie à l'École de médecine, 13, rue de la Liberté, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1880. **Rindell** (Arthur), professeur de chimie à l'Institut agronomique, à Mustiala (Finlande).
1895. **Robin** (Pierre), rue du Centre, à Digoin (Saône-et-Loire).
1897. **Roca**, ingénieur civil à Castelnaudary (Aude).
1896. **Rocha** (Joao), préparateur de chimie à l'Institut industriel, à Lisbonne (Portugal).
1887. **Rochefontaine** (Olivier-Hector de), 1, quai de la Pêcherie, à Lyon, (Rhône).
1882. **Rocques** (Xavier), expert-chimiste, 11, avenue de Laumière, à Paris.
1888. **Rogier**, pharmacien, à Chaunty (Aisne).
1893. **Rojas** (Elias Jimenez), professeur de chimie, Apartado, n° 335, à San José, Costa Rica (Amérique centrale).

Date
de
l'admission.

1894. **Romburgh** (van), directeur du Laboratoire de chimie de l'État, à Fji-Ken-Meuh, près Buitenzong (Ile de Java).
1895. **Rosenstiehl** (Aug.), 61, route de Saint-Leu, à Enghien (Seine-et-Oise).
1894. **Rossel**, professeur de chimie à l'Université de Berne (Suisse).
1881. **Roussel** (Émile), rue de l'Epeule, 144, à Roubaix (Nord).
1895. **Rousset** (L.), préparateur à la Faculté des sciences, à Lyon (Rhône).
1883. **Roux** (Léon), professeur à la Faculté des sciences de Poitiers (Vienne).
1889. **Rouyer**, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, 15, rue Montesquieu, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1898. **Santoni**, pharmacien de 1^{re} classe, à Ajaccio (Corse).
1884. **Santos** (Ferreira dos), professeur à la Faculté de médecine, 84, rua dos Laranjeiras, à Rio-Janeiro (Brésil).
1874. **Scheurer** (André), au Logelbach, près Colmar (Alsace).
1890. **Schlagdenhauffen**, professeur à l'École de pharmacie, 33, faubourg des Trois-Maisons, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1877. **Schœn** (C.), chimiste, 1, rue du Fossé, à Mulhouse (Alsace).
1880. **Schulten** (de), à Helsingfors (Finlande).
1896. **Secrétaire** (Honoré), préparateur de chimie à la Faculté des sciences de Besançon (Doubs).
1896. **Seiça** (Vicente Jose de), pharmacien en chef des hôpitaux, à Coimbre (Portugal).
1896. **Seigneuret** (Louis), 67, rue Sellier, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1891. **Senderens** (J.-B.), professeur à l'Institut catholique, 31, rue Fondevie, à Toulouse (Haute-Garonne).
1897. **Sestini** (Fausto), professeur à l'Université de Pise (Italie).
1892. **Seyewetz** (A.), chef des Travaux à l'École de Chimie industrielle de Lyon (Rhône).
1884. **Silva** (Antonio Joaquim Ferreira da), professeur à l'École polytechnique de Porto, rua da Santa Catharina (Portugal).
1886. **Silva** (Luiz Rebello da), professeur de chimie à l'Institut agronomique de Lisbonne (Portugal).
1895. **Silva** (Wenceslau da), au Laboratoire de l'École polytechnique, à Porto (Portugal).
1880. **Simon** (Eugène), pharmacien de 1^{re} classe, faubourg de France, à Belfort (Haut-Rhin).
1891. **Sisley** (Paul), chimiste-coloriste à l'usine Renard-Villet et Bunand, 48, cours Morand, à Lyon (Rhône).
1890. **Soisbault**, pharmacien de 1^{re} classe, à Lannion (Côtes-du-Nord).
1897. **Soulard**, licencié ès sciences, pharmacien à l'hôpital Saint-André, à Bordeaux (Gironde).
1895. **Sousa Gomes** (Dr), professeur de chimie à l'Université de Coimbre (Portugal).
1893. **Spring** (Walthère), 32, rue Beckmann, à Liège (Belgique).
1896. **Steiner** (Arnold), directeur de la fabrique de matières colorantes Sandoz et C^{ie}, à Bâle (Suisse).

Date
de
l'admission.

1893. **Stokes** (Henri-N.), professeur à l'Université à Washington (D. C.) (États-Unis).
1887. **Storck** (Fritz), chimiste, Wartburgstrasse, 2, à Dresde (Autriche-Hongrie).
1888. **Taillandier**, Porte de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise.)
1897. **Tailleur**, ancien professeur à l'École de médecine de Besançon, à Fontainebleau (Seine-et-Marne).
1891. **Taffe** (Henri), chimiste de l'octroi, à Nice (Alpes-Maritimes).
1897. **Tapia** (Francesco J.), professeur à la Faculté de médecine de Bogota (Colombie).
1897. **Teploff** (N.), colonel du Génie impérial russe, 15, rue Wladimirskaïa, à Saint-Petersbourg (Russie).
1898. **Téttry** (Léon-Alexandre), 1, place de la Carrière, à Nancy (Merthe-et-Moselle).
1896. **Thomas-Mamert**, professeur à l'Université de Fribourg (Suisse).
1881. **Tiemann** (Dr Ferd.), professeur à l'Université, Breiken, Allée 4, à Berlin W. (Allemagne).
1891. **Timofejew** (Dr Wladimir), professeur à l'Université de Kharkow (Russie).
1868. **Tollens** (Bernh.), professeur à l'Université de Göttingen (Allemagne).
1888. **Tournayre**, ingénieur à l'usine de la soudière Solvay et C^{ie}, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1897. **Untrau** (Gustave), soldat au 37^e régiment d'infanterie, 5^e compagnie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1894. **Vaillant** (Victor), à la Faculté des sciences, 273, rue Nationale, à Lille (Nord).
1895. **Van de Velde** (A.), assistant à l'Université, 24, rue du Chantier, à Gand (Belgique).
1892. **Varenne**, 33, rue du Pré-Saint-Gervais, Paris.
1885. **Vaudin** (Lucien), pharmacien, à Fécamp (Seine-Inférieure).
1890. **Velten**, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1890. **Vézes** (Maurice), maître de conférences à la Faculté des sciences, 15, rue Saubat, à Bordeaux (Gironde).
1895. **Vielle**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Dax (Landes).
1888. **Ville** (Jules), professeur à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).
1896. **Vincent** (E.), prof. à la Faculté de médecine, à Dijon (Côte-d'Or).
1898. **Vittenet**, 114, rue de Créqui, à Lyon (Rhône).
1887. **Vivier**, à Melun (Seine-et-Marne).
1897. **Warren Schmith** (F.), Care of the California, Powder Works, Pinole, California, Contra Costa County (U. S. A.).
1878. **Wassermann** (M.), 17, rue Phalsbourg, Paris.
1894. **Weinberg** (G.), Ingénieur-chimiste de la C^{ie} des forges et aciéries de Donetz, à Droujkwka, gouvernement d'Ekaterinoslaw (Russie).
1895. **Weisberg** (J.), ingénieur chimiste, 9, place Saint-Jacques, à Eu (Seine-Inférieure).
1894. **Welt** (M^{lle} Ida), 814, Lexington Ave, New-York, City (U. S. A.).

Date
de
l'admission.

1896. **Wenge** (Dr Walter), Wilmersdorff Pflazbargerstrasse, 1, à Berlin (Allemagne).
1888. **Werner** (Eugène), professeur à l'Université de Tomsk (Sibérie).
1892. **Werner** (A.), professeur à l'Université de Zurich (Suisse).
1895. **Westerbaan Muurling** (F.), à Krimpen-sur-Ysel (Hollande).
1898. **Wheeler** (Edward), 79, Chapel St. Albany, New-York (U. S. A.).
1896. **Whitney** (Dr W. R.), Mass. Institute of technology, Boston mass. (États-Unis).
1877. **Wilde** (P. de), professeur à l'École royale militaire, 82, rue Mercelis, à Bruxelles (Belgique).
1883. **Winssinger** (Camille), ingénieur des mines, 64, rue Hôtel-des-Monnaies, Saint-Gilles, Bruxelles (Belgique).
1873. **Witthaus**, professor of chemistry and physics, 410, East, 25th Street, à New-York (États-Unis).
1883. **Zaboudski** (Grégoire G.), colonel d'artillerie, professeur à l'Académie d'artillerie, à Saint-Petersbourg (Russie).
1886. **Zalocostas**, 15, rue d'Adrien, à Athènes (Grèce).
1884. **Zarifopol**, licencié ès sciences, à Roman (Roumanie).
1895. **Zorn**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Besançon (Doubs).
-

MM. les membres sont instamment priés de donner connaissance au secrétaire général des changements survenus dans les adresses.









NOTICE
SUR LA VIE ET LES TRAVAUX
DE
ALEXANDRE JOLY
PAR
M. D. GERNEZ

L'année dernière, à pareille époque, s'éteignait, après quelques jours de maladie, dans toute la force de l'âge et la pleine maturité du talent, Alexandre Joly que la Société chimique avait choisi comme l'un de ses vice-présidents. Au lendemain de sa mort, M. Tanret, qui présidait alors la Société, fit ressortir en termes émus la valeur et la variété de ses travaux et montra que, dans sa carrière inopinément brisée, il avait bien mérité de la science et du pays. Le bureau de la Société chimique a jugé, depuis, que ce serait faire œuvre utile pour tous et en même temps honorable pour sa mémoire, de retracer sommairement les progrès que A. Joly a réalisés dans une science qu'il avait abordée avec ardeur, qu'il a cultivée avec passion et enrichie de travaux qui laisseront des traces brillantes de son passage. En me désignant pour lui rendre ce suprême hommage, il m'a fait un honneur dont j'essaierai de n'être pas trop indigne. Initié à ses travaux dès ses débuts dans la science, témoin de ses principales découvertes, appelé par lui à partager la joie toujours discrète qu'elles lui donnaient, j'essaierai d'en présenter une esquisse fidèle. Du reste, ce chercheur opiniâtre, qui poursuivait obstinément la vérité scientifique et qui eut le bonheur de la rencontrer souvent, était ennemi de la vaine popularité et de la réclame qui répugnaient à ses nobles instincts; il n'eût pas accepté de vains éloges : le simple récit de ce qu'il a fait suffit amplement pour marquer la place élevée qu'il occupait parmi les savants contemporains.

Né à Paris le 15 mars 1845, A. Joly fit toutes ses études à Sainte-Barbe où son père était inspecteur. Préparé par des maîtres éminents, Moutier et Moutard qui ont su conquérir l'admiration et la reconnaissance de leurs élèves, il fut admis à l'École Normale en 1867. Ceux qui étaient chargés du périlleux honneur de diriger cette École s'étaient efforcés de former non pas seulement des hommes capables de transmettre à la génération suivante le dépôt des connaissances actuelles, ils avaient visé plus haut. Leur but était de développer chez les élèves cet esprit critique, bienveillant pour les personnes, mais sévère pour les erreurs, sans lequel toute science est mal assise et flottante; ils voulaient en même temps inspirer le goût des investigations scientifiques dans lesquelles l'imagination se donne carrière avec d'autant plus de liberté et d'audace qu'elle a, pour refréner ses écarts, l'impitoyable contrôle de l'expérience. A. Joly avait tout ce qu'il fallait pour réussir dans un milieu où l'on entretenait ces aspirations élevées. La droiture et la franchise de son caractère lui valurent des amitiés qui toujours lui sont restées fidèles; son intelligence et la netteté de son jugement lui assurèrent la haute estime de ses maîtres et fixèrent l'attention de ses juges. Dès qu'il fut agrégé après sa sortie de l'École, H. Sainte-Claire Deville, qui savait discerner tous les mérites et qui avait une tendance de cœur pour les natures droites, loyales et modestes, le retint dans son laboratoire en qualité de répétiteur, à l'École des Hautes-Études, et plus tard comme agrégé préparateur à l'École Normale. C'est dans ce laboratoire qu'il entreprit et poursuivit tous ses travaux.

A. Joly s'était marié de bonne heure et avait eu coup sur coup quatre enfants. Pour subvenir aux charges de cette belle famille, il fut obligé de chercher des ressources dans l'enseignement. Nommé, en 1876, professeur au lycée Henri IV, il s'y distingua aussitôt par l'éclat de sa parole, la netteté de ses idées et le charme que son habileté comme expérimentateur donnait à ses leçons. Le succès de son enseignement le fit appeler, deux ans plus tard, à la Sorbonne en qualité de maître de conférences. Il était à la hauteur de ces fonctions nouvelles : on le voyait passer alternativement des cours élémentaires du lycée aux leçons élevées conduisant à la licence, pour revenir dans l'intervalle au laboratoire où l'attiraient et le retenaient la passion des recherches et les succès qu'il entrevoyait; il suffisait à cette besogne écrasante avec l'aisance de ceux que rien ne fatigue et pour lesquels le travail est une jouissance.

Sur ces entrefaites, il eut le malheur de perdre une femme charmante, bien jeune encore, et qui avait usé ses forces à l'éducation

de ses enfants. Ce fut dans sa vie un cruel chagrin dont, pendant plusieurs années, rien ne put le distraire. Enfin, en 1885, sur la proposition de H. Debray, qui depuis longtemps avait éprouvé sa valeur, il fut chargé à la Sorbonne de la préparation à l'agrégation et nommé sous-directeur du laboratoire de chimie de l'École Normale. Ce changement dans la nature de ses fonctions lui permit de quitter l'enseignement si absorbant du lycée et de donner beaucoup plus de temps à la science ; ce fut comme une période de répit relatif dans son existence laborieuse. Cependant ses enfants avaient grandi, il leur avait donné une seconde mère, et plus tard il mariait sa fille à un de ses meilleurs élèves. A la mort de H. Debray (1888), il lui succéda dans ses fonctions de directeur du laboratoire et de maître de conférences à l'École. Il eut alors les moyens de donner à ses recherches tout leur développement ; il y associa quelques-uns de ses élèves et de ses amis, et porta ses vues sur les applications que comportent les travaux du laboratoire. L'industrie des métaux, de la mine de platine profita largement de ses études sur la plupart de ces métaux, et plus tard la Société Auer tira parti de ses connaissances sur les terres rares.

Toujours prêt, lorsqu'il y avait à mettre en œuvre une idée qui lui semblait heureuse et féconde, il accepta de faire des leçons de chimie pratique à l'École des Hautes Études commerciales et il inaugura, à la pleine satisfaction des auditeurs, un cours vraiment neuf tant par le choix judicieux des sujets que par la manière à la fois élémentaire et élégante dont ils étaient présentés.

Ces occupations diverses qu'il avait acceptées, le sentiment profond qu'il avait de tous ses devoirs lui en faisait supporter vaillamment les charges, mais il n'était pleinement heureux qu'au laboratoire de l'École Normale. Depuis le jour où il avait vu H. Sainte-Claire Deville, H. Debray, M. L. Troart, M. P. Hautefeuille et tant d'autres, faire luire à ses yeux le flambeau qui éclaire les vérités nouvelles, il avait senti naître en lui le vif désir de les suivre dans la voie des découvertes. Animé de la noble ambition de n'aborder que les questions qui avaient tenu en échec les plus habiles, il eut souvent la joie de s'en tirer à son honneur, comme nous allons le voir en passant en revue ses travaux.

Les composés du niobium et du tantale avaient longtemps exercé la sagacité de savants illustres. L'un des plus célèbres, Henri Rose, avait signalé les particularités singulières qu'il avait observées en étudiant certains de ces corps et qu'il avait été impuissant à expliquer. De Marignac, dans un travail magistral sur les fluosels de ces deux métaux, avait illuminé d'un jour nouveau cette question

et, peu de temps après, H. Sainte-Claire Deville, la reprenant sous un point de vue très différent, après avoir préparé et purifié un certain nombre de ces corps, déterminait avec M. L. Troost la densité de vapeur des chlorures et oxychlorures de niobium et de tantale et confirmait pleinement les conclusions formulées par De Marignac.

A. Joly s'engagea résolument dans l'étude difficile de ces composés, utilisa ceux que H. Sainte-Claire Deville avait purifiés pour en préparer de nouveaux, et, modifiant les moyens d'investigation employés avant lui, fut assez habile et heureux pour préparer un groupe intéressant de composés, les fluoxytantalates qui avaient échappé à la perspicacité de De Marignac. Au cours de ce travail, il ajouta de nouveaux faits à ceux qui prouvaient la non-existence de l'ilménium.

Il fit connaître aussi, ou précisa, la composition des azotures de niobium et de tantale qu'il préparait par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures de ces métaux, et, à cette occasion, aborda l'étude des cristaux connus sous le nom de cubes de titane des hauts fourneaux. De ces recherches est résultée la connaissance d'un fait important : c'est que le carbone peut déplacer l'azote de ces azotures lorsqu'on opère à des températures suffisamment élevées, et produire des carbures métalliques, composés que l'on regardait, il y a vingt ans, comme très rares, et dont les travaux de M. Maquenne et de M. Moissan ont mis en relief les propriétés très intéressantes et la grande diversité.

Le travail de A. Joly sur le *bore* mit en lumière son habileté expérimentale et la netteté de ses vues. On sait que, dans leurs premières recherches sur le bore, H. Sainte-Claire Deville et Wöhler obtinrent, en chauffant fortement un mélange d'anhydride borique et d'aluminium, des produits variés qu'ils désignèrent d'abord : l'un, formé de paillettes hexagonales, sous le nom de bore graphitoïde; l'autre, composé de cristaux quadratiques plus ou moins colorés et très durs, sous le nom de bore adamantin. Avant que leurs expériences aient pu être répétées par d'autres chimistes, ils en contrôlèrent l'exactitude en analysant avec le plus grand soin les produits; ils reconnurent que ni l'une ni l'autre des deux matières n'était du bore pur. L'une était du borure d'aluminium facile à obtenir presque seul si l'on opère à température relativement basse; l'autre, un composé contenant à la fois de l'aluminium, du carbone et du bore. Les deux amis, comme on peut le lire dans les lettres qu'ils échangeaient alors, se félicitaient d'avoir rectifié eux-mêmes leur manière de voir initiale avant que l'erreur fût signalée par

d'autres. Ils avaient donc établi, dès 1857, que le produit qu'ils avaient nommé bore adamantin, assez dur pour polir le diamant, contenait, en plus du bore, du carbone et de l'aluminium. Hampe reprit l'étude des composés obtenus par l'action de l'aluminium sur l'anhydride borique; il analysa des lamelles de borure d'aluminium et des cristaux quadratiques contenant à la fois du bore, de l'aluminium et du carbone, qui n'avaient pas les propriétés utilisables pour le polissage des pierres dures constatées par H. Sainte-Claire Deville et Wöhler. A. Joly réussit à éclaircir la question : il reconnut que les produits analysés par Hampe étaient dissous par l'acide azotique. Quel était donc le corps si dur avec lequel on avait réussi à polir le diamant? Pour le rechercher, il se plaça dans des conditions que Hampe n'avait pas réalisées, mais qui étaient celles où avaient opéré H. Sainte-Claire Deville et Wöhler. Il chauffa le mélange d'anhydride borique et d'aluminium dans un creuset de charbon enveloppé de deux creusets de plombagine, aux plus hautes températures qu'on peut atteindre par la combustion du charbon de cornue activée par le vent d'une machine soufflante. Après cinq heures de chauffe, il obtenait des produits ayant mêmes propriétés que celles qu'avaient signalées H. Sainte-Claire Deville et Wöhler. Il en sépara par l'acide nitrique bouillant les variétés solubles, et obtint comme résidu un carbure de bore CB⁶ de densité 2,542 et d'une grande dureté. Il soumit au même réactif les produits obtenus par H. Sainte-Claire Deville et qui se trouvaient dans la collection du laboratoire de l'École Normale; il obtint ces mêmes cristaux de carbure de bore, très durs mais facilement clivables. Ce carbure, en combinaison avec les borures d'aluminium, donne des cristaux quadratiques, jaunes, transparents, qu'on a recherchés quelque temps comme bore adamantin. Ainsi se trouvait résolue par A. Joly, dans le laboratoire même de H. Sainte-Claire Deville, une question complexe et délicate dont cet illustre maître avait deviné la solution lorsqu'il disait que le carbone communique au bore sa dureté.

Pendant qu'il élucidait cette question, A. Joly commençait, sur les acides du phosphore et de l'arsenic et sur leurs sels, des recherches qui l'ont occupé pendant six années. Guidé par l'emploi d'un indicateur de saturation dont il fit un excellent usage, le méthylorange, utilisé seul ou conjointement avec la phthaléine du phénol, il aborda, sur le conseil de M. Berthelot, une étude complète des réactions chimiques auxquelles donnent lieu les sels alcalins, alcalino-terreux et métalliques des acides ortho- et pyrophosphoriques, de l'acide hypophosphorique et de l'acide arsénique qu'il avait pré-

parés lui-même et dont il avait contrôlé la pureté par l'analyse. Les transformations que subissent, au contact de l'eau, un grand nombre de ces corps, les variations de chaleur qui accompagnent la formation des sels doubles et la séparation des sels insolubles avaient été suivies dans le calorimètre, et mesurées dans leurs moindres détails. Pour coordonner toutes ces études thermiques, A. Joly comptait sur des loisirs que les nécessités de l'existence ne lui ont pas laissés, et le fruit de tant de labeur se trouve malheureusement stérilisé. Il ne reste de ce qui devait être un magnifique travail d'ensemble que les découvertes de détail qu'il fit connaître au fur et à mesure qu'elles se produisaient, et elles constituent des progrès importants dans toutes les questions qu'il a abordées. Outre l'acide hypophosphorique normal, il fit connaître un hydrate cristallisé $P^{(3)}(OH)^4 + H^2O$ et donna les moyens les plus faciles et les plus sûrs d'obtenir tous les composés de cet acide. Dans ses recherches sur les acides orthophosphorique et arsénique, il trouva un nouvel hydrate $2PO^4H^3 + H^2O$ distinct de l'hydrate normal et isomorphe avec l'hydrate d'acide arsénique de même composition, prépara un hydrate inconnu jusqu'alors de ce dernier acide $2As^2O^5, 3H^2O$ et montra que les deux acides orthophosphorique et arsénique nouveaux ne sont pas isomorphes ; de plus, il signala l'existence de combinaisons cristallisées entre les acides arsénieux et arsénique, plusieurs phosphates et arséniates monosodiques qu'il a étudiés avec M. Dufet. Il convient de mentionner aussi une étude intéressante des conditions dans lesquelles il est nécessaire de se placer pour obtenir à volonté les divers orthophosphates et arséniates argentiques.

Une question qui exerça davantage encore sa sagacité est la recherche et la détermination des conditions dans lesquelles se produisent les transformations des orthophosphates alcalino-terreux monométalliques en dimmétalliques au contact de l'eau, ainsi que les métamorphoses de ces derniers en orthophosphates trimétalliques et *vice versa*. Avec la collaboration de son ami M. Sorel, il mit en évidence les conditions de dilution et de température qui correspondent à un état déterminé des corps en présence, et le degré de dissociation du composé primitif. Il a soumis aux mêmes procédés d'investigation les phénomènes de décomposition entre les phosphates et arséniates alcalins au contact des dissolutions métalliques, en a suivi les diverses phases à l'aide de réactifs colorés convenables et surtout par une série de déterminations calorimétriques ; de plus, il les a traduits en énoncés simples, susceptibles d'éclairer les faits complexes qui se présentent dans l'examen industriel des

superphosphates : les chimistes agronomes ont largement profité de ces recherches.

A l'époque où A. Joly les terminait, H. Debray qui, pendant trente ans, avait collaboré avec H. Sainte-Claire Deville dans les expériences poursuivies au laboratoire de l'École Normale sur les métaux de la *mine de platine*, avait projeté de faire une revision de leurs principaux composés. Il s'associa, pour effectuer ce travail, A. Joly qui, depuis trois ans, avait succédé à M. P. Hautefeuille dans les fonctions de sous-directeur du laboratoire de l'École Normale. Ce fut pour A. Joly comme un champ nouveau ouvert à son activité. H. Debray et A. Joly prirent pour point de départ le remarquable travail de H. Sainte-Claire Deville sur le peroxyde de ruthénium (acide hyperruthénique), formé de magnifiques cristaux d'un jaune orangé, qui fond à $26^{\circ},5$, se décompose lentement à la température ordinaire au contact d'une trace d'eau et qu'il faut laisser dans l'obscurité complète, sinon il se détruit partiellement avec formation d'un dépôt noir. Ils reconnurent que ce composé volatil, qui se détruit avec explosion à 107° , peut cependant se produire par l'union de ses éléments à 1000° lorsqu'on fait passer un courant d'oxygène sur le métal, réaction dont les expériences de de H. Deville et Debray, de MM. Troost et Hautefeuille, de M. Ditte avaient déjà donné des exemples. Ils montrèrent aussi que le bioxyde de ruthénium, RuO_2 , obtenu aux températures élevées, est un corps dissociable, dont la volatilisation apparente est due à la formation et à la décomposition successives du peroxyde.

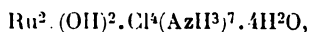
En se plaçant dans des conditions analogues à celles que l'on réalise dans la préparation des manganates, on obtient avec le ruthénium un composé, assimilé sans preuve, par Claus, à un manganate. H. Debray et A. Joly montrèrent l'exactitude de cette induction en analysant le produit, puis en réalisant le passage de ce sel à l'heptaruthéniate de potassium et la transformation inverse, réactions qui caractérisent le caméléon minéral. Ce travail fut interrompu par la mort prématurée de H. Debray. Appelé à remplacer son vénéré maître dans la direction du laboratoire de recherches de l'École Normale, A. Joly tint à honneur de continuer la revision commencée sous sa direction. Il apporta tous ses soins et donna tous ses instants à cet important travail, et la mort est venue le surprendre avant qu'il ait pu y mettre la dernière main.

Il compléta les recherches sur le ruthénium en faisant connaître un acide intermédiaire entre l'acide ruthénieux et l'acide ruthénique, ainsi que les sels qu'on peut en obtenir. Un examen attentif des corps que l'on prenait pour des chlororuthéniates des métaux

alcalins, potassium, ammonium, rubidium, cæsium, sodium, conduisit aux importants résultats suivants : 1° ces composés contiennent de l'azote avec de l'oxygène, et ne sont autre chose que des dérivés nitrosés de formules telles que $\text{Ru.AzO.Cl}^3\text{2KCl}$; 2° le corps décrit sous le nom de chlorhydrate de sesquichlorure est de même un composé nitrosé de formule $\text{Ru.AzOCl}^4 + 5\text{H}^2\text{O}$ auquel correspondent des bromures et iodures analogues ; 3° ce corps inaltérable à froid au contact des alcalis fixes se décompose à la température d'ébullition du liquide en laissant déposer l'hydrate de ruthénium nitrosé, $\text{Ru.AzO}^3(\text{OH})^3$ ayant, comme les corps précédents, une grande stabilité.

Poursuivant ses recherches dans cette voie féconde, il mit en évidence la formation de deux espèces de combinaisons nitrosées ammoniacales, très nettement cristallisées pour la plupart, dont il établit la composition en suivant attentivement les réactions intermédiaires entre le corps initial et le produit final obtenu, et qu'il représenta par les formules suivantes : l'une des séries est $\text{Ru.AzO.OH.X}^2(\text{AzH}^3)^4$, l'autre est $\text{Ru.AzO.X}^3(\text{AzH}^3)^4$, où X représente Cl, Br, I, $\text{AzO}^3(\text{SO}^4)^{1/2}$.

A ces faits importants il ajouta une étude soignée du sesquichlorure et de l'oxychlorure : il établit que le bichlorure n'existe pas, et, en chauffant à 60° le sesquichlorure dans la solution aqueuse d'ammoniaque, il obtint un oxychlorure ammoniacal de propriétés singulières et inattendues. Ce composé, de formule



a une solution aqueuse rouge, et, s'il y a un excès d'ammoniaque, rouge violacé ; son pouvoir colorant est comparable à celui des matières colorantes dérivées de la houille ; 1/1000000° dans une solution suffit pour la colorer en rose, et il se fixe directement sur la soie, à laquelle il communique des teintes variant du rose au brun et très riches de ton. Inaltérable à l'air sec, même à la lumière, il noircit au contact de l'eau qui le transforme en hydrate de sesquioxyde. Ces propriétés ont été mises à profit dans les recherches micrographiques comme caractéristiques de certains tissus.

Avec M. Vèzes, son élève, il reconnut que les sels doubles obtenus lorsqu'on dissout les sesquichlorures des métaux du platine dans les solutions des azotites alcalins, présentent des différences de solubilité qui permettent d'effectuer la séparation de quelques-uns de ces métaux et de les débarrasser de tout mélange avec les métaux communs. Plus tard, avec M. Leidié, il utilisa cette propriété des azotites doubles pour préparer des quantités relative-

ment énormes de l'azotite double de ruthénium et de sodium $\text{Ru}^2(\text{AzO}^3)^6 4\text{AzO}^2\text{Na} + 4\text{H}^2\text{O}$ séparé des autres composés analogues, notamment d'un azotite mixte d'iridium, de rhodium et de sodium. Avec ce produit tout à fait pur, il entreprit la revision du poids atomique du ruthénium, fixé antérieurement par Claus à 103,5.

Le peroxyde de ruthénium servait de point de départ. Il est volatil et pouvait contenir de l'osmium à l'état d'acide osmique, volatil comme lui. On l'en sépara en préparant le chlorosel nitrosé de ruthénium que l'on transforma en peroxyde. Le corps, distillé, lavé et décomposé à 100° dans un appareil à reflux, donne l'oxyde $\text{Ru}^4\text{O}^9 \cdot \text{H}^2\text{O}$ que l'on chauffe dans un courant d'oxygène ; on a ainsi le bioxyde pur RuO^2 . L'analyse de ce composé et celle de deux autres chlorures nitrosés conduit à donner pour valeur du poids atomique du ruthénium 101,4, c'est-à-dire près de deux unités de moins que le nombre trouvé par Claus.

En ce qui concerne l'iridium, A. Joly prépara, avec le métal pur, les chlorosels formés par le sesquichlorure d'iridium uni aux chlorures alcalins $\text{Ir}^2\text{Cl}^6 \cdot 6\text{KCl} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Ir}^2\text{Cl}^6 \cdot 6\text{AzH}^4\text{Cl} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ et découvrit un sel nitrosé comparable au sel nitrosé de ruthénium. Il mit à profit le même métal pur pour déterminer, par l'analyse des produits cristallisés qu'il avait obtenus, le poids atomique de l'iridium : il le trouva égal à 192,7, nombre presque identique à celui de Seubert et différant de 5 unités de la valeur indiquée par Berzelius.

Le palladium contient généralement du fer, du cuivre, du rhodium et de l'or. Avec M. Leidié, A. Joly montra que l'on peut le débarrasser de ces métaux par l'emploi de l'azotite de potassium. Il prépara, avec le produit pur de cette séparation, du chloropalladite de potassium, en dosa le palladium par l'électrolyse avec des précautions spéciales et montra que le poids atomique de ce métal, fixé par des recherches récentes à 106,35, ne dépasse pas 105,5.

Quant à l'osmium, l'étude des composés de ce métal en avait été si bien faite par H. Sainte-Claire Deville et H. Debray qu'il restait peu à y ajouter. A. Joly découvrit cependant un sel $\text{Os}^2\text{O}^6\text{K}^2$ qui caractérise un acide nouveau : l'acide hypoosinique $\text{Os}^2\text{O}^6\text{H}^2$, correspondant à l'acide connu du ruthénium $\text{Ru}^2\text{O}^6\text{H}^2$. De plus, il parvint à fondre dans l'arc électrique le métal que H. Sainte-Claire Deville et H. Debray avaient vainement essayé de liquéfier au chalumeau oxyhydrique. Il obtint un lingot que les limes d'acier les

mieux trempées ne parviennent pas à entamer, et qui est le plus difficilement fusible de tous les métaux.

Enfin, en ce qui concerne le rhodium, il trouva avec M. Leidié les conditions pour le doser avec le plus de précision, par voie électrolytique, dans les combinaisons avec les métaux alcalins, et fit connaître, pour le cas où ce métal est en combinaison avec divers autres métaux, les réactions qui conduisent à une séparation complète et à la préparation du rhodium pur.

L'Académie des Sciences récompensait, en 1894, ce magnifique ensemble de recherches en décernant à A. Joly le prix La Caze.

Pendant qu'il complétait la revision des métaux de la mine de platine, il en préparait pour l'*Encyclopédie chimique* les monographies. Cette publication, retardée par la vérification de travaux antérieurs et le contrôle des points douteux, est en cours d'impression; elle est de nature à donner un tableau fidèle, longtemps attendu, de l'état actuel de la science. Ses collaborateurs ont considéré comme un devoir et un honneur de ne pas laisser perdre le fruit de leur travail et du sien, ils ont poursuivi cette publication et ils termineront bientôt cette œuvre. On pourra constater alors les progrès considérables dus aux efforts poursuivis pendant quarante années par H. Sainte-Claire Deville, H. Debray et A. Joly dans ce laboratoire de l'École Normale qu'ils ont successivement dirigé et qui ont porté une vive lumière sur un des chapitres les plus difficiles, les plus pénibles et les plus dangereux de la chimie des métaux.

Comme plusieurs autres que Joly a écrites pour l'*Encyclopédie chimique*, ces monographies seront certainement des modèles de précision et d'exposition lucide. On y trouvera le savant professeur qui, amené à faire des livres d'enseignement, les a rendus accessibles à tous, et leur a communiqué des qualités toutes particulières qui leur ont assuré le plus brillant succès.

En terminant cet examen sommaire des travaux d'un collègue que j'ai vu à l'œuvre dès son entrée dans la carrière scientifique, dont le talent grandissait à mesure qu'il s'appliquait à la solution de problèmes plus complexes et qui avait graduellement acquis cette intuition pénétrante qui fait éclore les découvertes, je ne puis détacher ma pensée des circonstances souvent difficiles et parfois douloureuses dans lesquelles il a poursuivi ses recherches. Sollicité à la fois par sa passion pour la science, ses devoirs professionnels, la nécessité de faire vivre une famille nombreuse et le désir de contribuer à l'instruction de ses enfants, il suffisait à tout vaillamment et avec bonne humeur. Il donnait l'exemple réconfortant d'un

homme supérieur qui remplit tous ses devoirs et se plie aisément à toutes les exigences de la vie, si diverses et si pénibles qu'elles soient. Mais les maladies des siens, les préoccupations pour leur avenir, la mort de sa fille, enlevée à la fleur de l'âge, laissant deux orphelins, minèrent peu à peu une constitution qui semblait pourtant solide; une indisposition à laquelle il ne prit pas garde l'emporta en quelques jours, le 3 décembre 1897. Ceux qui ont été témoins de sa vie et qui connaissent ses travaux se rappelleront la droiture de son caractère, la sûreté de son commerce et la largeur de ses vues, et son souvenir toujours cher évoquera, avec l'admiration pour ses qualités, le regret qu'un labeur écrasant et des malheurs répétés aient arrêté prématurément l'essor d'une belle intelligence dont on pouvait encore espérer de brillantes découvertes.

LISTE CHRONOLOGIQUE DES MÉMOIRES PUBLIÉS

Par **ALEXANDRE JOLY**

-
1875. Recherches sur les niobates et les tantalates (*C. R.*, t. **81**, p. 267).
Sur les oxyfluorures de niobium et de tantale (*C. R.*, t. **81**, p. 1266).
1876. Sur les azotures et les carbures de niobium et de tantale (*C. R.*, t. **82**, p. 1195).
1877. Recherches sur les composés du niobium et du tantale (*Ann. scienc. de l'Ecole Normale supérieure*, 2^e série, t. **6**, p. 125).
1882. Sur la saturation de l'acide phosphorique par les bases et sur la neutralité chimique (*C. R.*, t. **94**, p. 529).
1883. Sur le bore (*C. R.*, t. **97**, p. 456).
Sur la décomposition qu'éprouvent, en présence de l'eau, les phosphates alcalino-terreux (*C. R.*, t. **97**, 1480).
1884. Sur les phosphates de baryte (*C. R.*, t. **98**, p. 1274).
1885. Sur la saturation de l'acide phosphorique par les bases (*C. R.*, t. **100**, p. 55. — *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. **5**, p. 137).
Action de l'acide borique sur quelques réactifs colorés (*C. R.*, t. **100**, p. 103. — *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. **5**, p. 140).
Sur un hydrate cristallisé de l'acide phosphorique (*C. R.*, t. **100**, p. 447).
Sur la préparation de l'acide arsénique et l'existence de combinaisons des acides arsénieux et arsénique (*C. R.*, t. **100**, p. 1221).
Recherches sur l'acide hypophosphorique (*C. R.*, t. **101**, p. 1058).
Sur la préparation de l'acide hypophosphorique (*C. R.*, t. **101**, p. 1148).
Sur les transformations réciproques des phosphates de chaux (*Ann. des Sciences agronomiques*, t. **2**, p. 271).
Sur les hydrates de l'acide arsénique (*C. R.*, t. **101**, p. 1262).
1886. Sur les hydrates de l'acide hypophosphorique (*C. R.*, t. **102**, p. 110).
Recherches thermiques sur l'acide hypophosphorique (*C. R.*, t. **102**, p. 259).
Sur un procédé de préparation de l'acide orthophosphorique et le titrage des acides phosphorique et arsénique à l'aide de divers indicateurs (*C. R.*, t. **102**, p. 316).
Sur les produits de décomposition de l'acide hypophosphorique (*C. R.*, t. **102**, p. 750).

- Sur les produits de décomposition de l'acide hypophosphorique ; hydrate secondaire (*C. R.*, t. **102**, p. 1065).
- Sur l'orthophosphate et l'arséniate monosodiques (en commun avec M. Dufet) (*C. R.*, t. **102**, p. 1391. — *Bull. Soc. min.*, t. **9**, p. 194).
- Sur un procédé de préparation de l'acide phosphorique (*Bull. Soc. chim.*, t. **45**, p. 329).
- Sur les phosphates et arsénates d'argent (*C. R.*, t. **103**, p. 1071).
- Recherches sur les phosphates bimétalliques et sels congénères et sur leurs transformations (*C. R.*, t. **103**, p. 1129).
- Phénomènes thermiques qui accompagnent la précipitation des phosphates bimétalliques et sels congénères (*C. R.*, t. **103**, p. 1197).
1887. Phosphates et arsénates doubles de strontiane et de soude p. (*C. R.*, t. **104**, p. 905).
- Recherches sur les phosphates trimétalliques (*C. R.*, t. **104**, 1703).
1888. Recherches sur le ruthénium : oxydation du ruthénium et dissociation de son bioxyde (en commun avec H. Debray) (*C. R.*, t. **106**, p. 100).
- Recherches sur le ruthénium : acide hyperruthénique (en commun avec H. Debray) (*C. R.*, t. **106**, p. 328).
- Recherches sur le ruthénium : ruthénates et heptaruthénates (en commun avec H. Debray) (*C. R.*, t. **106**, p. 1494).
- Sur les combinaisons que forme le bioxyde d'azote avec les chlororuthénites et sur le poids atomique du ruthénium (*C. R.*, t. **107**, p. 991).
1891. Sur les combinaisons nitrosées du ruthénium (*C. R.*, t. **108**, p. 854).
- Sur le poids atomique du ruthénium (*C. R.*, t. **108**, p. 946).
- Sur les combinaisons ammoniacales du ruthénium (*C. R.*, t. **108**, p. 1300).
- Sur quelques azotites doubles de ruthénium et de potassium (en commun avec M. Vêzes) (*C. R.*, t. **109**, p. 667).
1890. Sur les chlorosels de l'iridium et sur le poids atomique de cet élément (*C. R.*, t. **110**, p. 1131).
- Sur une nouvelle série de combinaisons ammoniacales du ruthénium dérivées du chlorure nitrosé (*C. R.*, t. **111**, p. 969).
1891. Sur le dosage du rhodium par voie électrolytique (en commun avec M. Leidié) (*C. R.*, t. **112**, p. 793).
- Recherche et séparation des métaux du platine et en particulier du palladium et du rhodium, en présence des métaux communs (en commun avec M. Leidié) (*C. R.*, t. **112**, p. 1259).
- Recherches sur l'osmium : acide osmiamique et osmiamates (*C. R.*, **112**, p. 1442).

Action de la lumière sur le peroxyde de ruthénium (*C. R.*, t. **113**, p. 693).

Sur quelques combinaisons salines des composés oxygénés du ruthénium inférieurs aux acides ruthénique et heptaruthénique (*C. R.*, t. **113**, p. 694).

1892. Action du chlore sur le ruthénium : sesquichlorure, oxychlorure (*C. R.*, t. **114**, p. 291).

Composés ammoniacaux dérivés du sesquichlorure de ruthénium (*C. R.*, t. **115**, p. 1299).

1893. Sur le poids atomique du palladium (en commun avec M. Leidié) (*C. R.*, t. **116**, p. 146).

Propriétés physiques du ruthénium fondu (*C. R.*, t. **116**, p. 430).

Sur l'osmium métallique (en commun avec M. Vèzes) (*C. R.*, t. **116**, p. 577).

1894. Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe du platine : composés du ruthénium (en commun avec M. Leidié) (*C. R.*, t. **118**, p. 468).

Sur les hypophosphates de thallium (*C. R.*, t. **118**, p. 649).

Action de l'eau sur l'orthophosphate bicalcique (en commun avec M. Sorel) (*C. R.*, t. **118**).

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 DÉCEMBRE 1898.

Présidence de M. RIBAN.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. RUBENOVITCH, préparateur à la Faculté des sciences, 19, rue Vauquelin.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Les Annales de la Brasserie et de la Distillerie;

Les Brevets de sucrerie (n° 5);

Le Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg (9 numéros);

(Esterreichisch-ungarische Vierteljahrsschrift für Zahnheilkunde.

M. DELÉPINE, ayant continué ses expériences sur l'aldéhydate d'ammoniaque, apporte de nouvelles raisons en faveur de la formule annulaire qu'il a déjà proposée : ces raisons sont tirées de l'action de l'azotate d'argent, du chlorure de benzoïle, de l'acide nitreux, de l'hypochlorite de soude et de l'hydrogène sulfuré.

L'action de CS_2 sur l'éthylidène-inime constitue un cas où la molécule se dépolymérise et passe de la condensation 3 à la condensation 2.

M. BÉHAL, pour suppléer dans la distillation dans le vide aux soupapes destinées à empêcher le reflux, et qui fonctionnent généralement mal, a recours aux deux procédés suivants. Il intercale entre le manomètre et la trompe deux flacons, l'un de trois litres de capacité, l'autre d'environ un litre. Celui-ci porte deux tubes de raccord, l'un arrivant jusqu'au milieu du flacon, l'autre, effilé à sa partie inférieure et plongeant jusqu'au fond, est relié à un tube plongeant jusqu'au fond du flacon de trois litres.

On introduit de l'eau dans le premier flacon en contact avec la trompe. Dès que le vide est établi, si la trompe vient à manquer, l'eau du premier flacon est aspirée par le grand flacon; mais cela lentement, à cause du frottement du liquide sur la pointe étirée.

S'il en rentre 100 cc. avec un vide de 15 mm., cela ne fait une diminution que de 1 demi-millimètre. La trompe, reprenant son régime, aspire l'eau du grand flacon dans le petit.

L'eau peut ainsi manquer pendant une minute ou deux sans que la distillation dans le vide en soit troublée. On peut remplacer l'eau du premier flacon par une petite quantité de mercure et donner au tube plongeant au fond une longueur de 80 c. ; il y a, dans ce cas, obturation sans perte. Mais on obtient un moins bon vide à cause de la perte due à la pression du mercure.

M. LABBÉ publie les résultats d'une analyse de l'essence de lemon-grass. Il y a décelé une quantité notable de citronnellal (environ 7 à 8 0/0) à côté du citral, à l'aide de la précipitation exclusive de la première de ces aldéhydes à l'état de composition barytique.

La Société a reçu :

Une note de M. Senderens, *Sur un nouvel acide antimonique soluble et les antimoniates* ;

Une note de MM. Eug. Charabot et Pillet, *Sur les constituants de l'essence de petit-grain* ;

Une note de M. Guichard, *Sur la composition de l'eau des puits situés sur les bords de la mer* ;

Une note de M. Octave Cheneau, *Sur la recherche de faibles quantités d'alcool méthylique dans l'alcool éthylique*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 1. — Sur l'absorption des petites quantités d'acide carbonique contenues dans de grands volumes gazeux; par MM. Félix MARBOUTIN, Adrien PECAUL et Marius BOUYSSY.

M. J. Boussingault (1) et plus tard MM. Dumas et Stass (2) ont indiqué les difficultés qu'ils avaient éprouvées pour priver d'acide carbonique l'air dont ils faisaient usage. Tout dernièrement M. Arnand Gautier (3) a indiqué comment il a résolu cette question.

De notre côté, nous sommes arrivés à absorber complètement l'acide carbonique contenu dans l'air du parc de Montsouris au moyen du dispositif suivant :

L'air circule bulle à bulle dans un tube presque horizontal de 0^m,80 de longueur et de 11 mm. de diamètre contenant 50 cc. d'une solution de potasse hydratée à 20 gr. par litre. Les bulles assez fines (3 mm. de diamètre environ) se soudant les unes aux autres passent avec une vitesse de *quatre litres à l'heure*; elles sont en contact avec la liqueur absorbante pendant *quinze à vingt secondes au minimum*.

Un second tube identique placé à la suite du premier n'a jamais indiqué trace de carbonation, qu'il contienne de la potasse ou de la baryte, même après le passage de 200 litres d'air.

DATES.	VOLUME D'AIR utilisé 0 ^m — 760mm.	ALCALINITÉ EN CC. D'ACIDE SULFURIQUE			ACIDE carbonique par 100 ^m 3 d'air.
		dans le 1 ^{er} tube.	dans le 2 ^e tube.	de la liqueur employée.	
1868.	lit				lit
3-5 janvier	191,7	12,90	23,60	23,60	30,8
5-7 —	190,2	13,18	23,70	23,70	30,5
7-9 —	180,2	11,45	21,80	21,80	31,2
9-10 —	123,0	15,08	21,80	21,80	30,2
10-12 —	163,5	12,90	21,78	21,80	30,2

(1) J. BOUSSINGAULT, Mémoire sur la possibilité de constater l'existence des miasmes et la présence d'un principe hydrogéné dans l'air (*Ann. Chim. Phys.*, 2^e série, t. 67, p. 172; 1834).

(2) DUMAS et STASS, *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 4, p. 5.

(3) A. GAUTIER, *Comptes rendus*, t. 126, p. 1387.

Le tableau précédent indique quelques-uns des résultats trouvés :

L'alcalinité dans le deuxième tube a été trouvée identique à l'alcalinité de la liqueur employée; la potasse du deuxième barboteur n'avait donc rien retenu.

En remplaçant dans le deuxième barboteur *la potasse par la baryte* les résultats ont été identiques. Nous n'avons jamais observé *le moindre louche* dans les seconds tubes contenant de la baryte.

Ces expériences tendaient à prouver que la potasse du premier tube retenait complètement l'acide carbonique, néanmoins nous avons cru devoir vérifier que les teneurs en acide carbonique étaient identiques, que l'analyse soit faite avec un absorbant potasse ou un absorbant baryte.

DATES.	VOLUME D'AIR	ALCALINITÉ EN CC. DE SO ²			CO ²
	utilisé 0° — 760mm.	dans le 1 ^{er} tube.	dans le 2 ^e tube.	de la liqueur type.	par 100 ^m .
<i>Appareil A avec potasse.</i>					
1898.	lit				lit
12-14 janvier	156,1	14,62	23,75	23,70	31,5
14-16 —	183,1	11,40	23,70	»	36,7
16-19 —	176,7	11,15	23,75	»	38,8
Moyenne					35,7
<i>Appareil B avec baryte.</i>					
12-14 janvier	174,9	11,58	21,70	21,65	31,8
14-16 —	211,0	10,60	21,60	»	36,4
16-19 —	183,6	11,60	21,70	»	38,8
Moyenne					35,7
<i>Appareil A avec baryte.</i>					
17-21 janvier	163,6	15,20	24,70	24,65	31,6
21-23 —	173,3	14,95	24,65	»	30,6
24-26 —	165,1	14,35	24,65	»	34,1
Moyenne					32,1
<i>Appareil A avec potasse.</i>					
17-21 janvier	167,6	14,05	23,80	23,70	31,8
21-23 —	173,1	14,00	23,70	»	30,6
24-26 —	162,7	13,60	»	»	34,0
Moyenne					32,1

L'appareil basculeur que nous avons décrit nous a rendu les plus grands services. Il nous a permis d'avoir des prises d'air

absolument comparables, toujours proportionnelles entre elles et d'une régularité parfaite.

Après nous être assuré que deux appareils donnaient des résultats identiques lorsque les tubes absorbeurs contenaient le même absorbant (*potasse* ou *baryte*), nous avons placé dans l'un de ces appareils de la potasse le deuxième contenant de la baryte.

Les résultats montrent l'identité des teneurs trouvées. Cette identité a été encore vérifiée par plus de six mois d'expériences dans lesquelles on a comparé les résultats trouvés au moyen de *quatre appareils*, dont deux marchaient d'une manière continue, l'un avec un absorbant baryte, l'autre avec un absorbant potasse; deux marchaient, l'un de six heures du soir à six heures du matin, l'autre de six heures du matin à six heures du soir.

Teneur en acide carbonique de l'atmosphère du parc de Montsouris.

DATES.	MARCHE CONTINUE.		MARCHE INTERMITTENTE.		MOYENNE des appareils nuit et jour.
	Absorbant baryte.	Absorbant potasse.	Absorbant potasse la nuit.	Absorbant potasse le jour.	
1898.					
30 mai-1 ^{er} juin	30,1	30,0	30,0	29,7	29,9
1-3 juin	30,3	30,2	30,3	29,6	30,0
3-6 —	31,8	31,6	32,8	30,3	31,6
6-9 —	32,3	32,1	32,6	31,7	32,2
9-10 —	32,0	32,2	32,0	32,3	32,2
Moyennes.....	31,3	31,4	31,5	30,7	31,2

L'approximation dans les résultats est de 0^{uit},2, les compteurs employés dans ces analyses pour la mesure des volumes gazeux ne permettant pas une approximation supérieure.

Ces expériences, répétées chaque jour depuis plus de six mois, nous ont donné des résultats toujours identiques. Nous croyons donc pouvoir établir que la potasse absorbe complètement l'acide carbonique de l'air en se plaçant dans les conditions que nous avons décrites.

(Travail fait au service chimique de l'Observatoire municipal de Montsouris.)

N° 2. — Nouvelle méthode de préparation du glycolle ; par M. V. AUGER.

Le glycolle est habituellement préparé par la méthode de Kraut, qui consiste à faire réagir l'acide monochloracétique sur

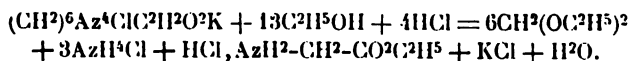
un grand excès d'ammoniaque, et à purifier le produit formé au moyen du sel cuprique. On sait que dans ces conditions, il se forme non seulement l'acide aminoacétique, mais encore, par suite de l'action de l'acide monochloracétique sur celui-ci, des produits plus condensés $AzH(CH^2CO^2H)^2$ et $Az(CH^2CO^2H)^3$. Le rendement est, de ce fait, assez faible et ne dépasse pas 35 0/0; en général, il est même inférieur à ce chiffre.

Parmi les méthodes qui servent à préparer les amines primaires, au moyen des iodures alcoylés, il en est une, celle de M. Delépine, qui fournit de très bons rendements et ne donne pas naissance à des amines secondaires ou tertiaires; j'ai pensé pouvoir appliquer cette méthode à l'obtention de l'acide aminoacétique.

Mes premiers essais ont porté sur l'action de l'hexaméthylène amine sur le monochloracétate d'éthyle, de façon à neutraliser par éthérification la fonction acide et me mettre mieux dans les conditions d'action d'un dérivé alcoylé. J'ai abandonné cette méthode parce que la combinaison qui se forme, même avec un excès de monochloracétate d'éthyle, résulte de l'action de 2 molécules d'hexaméthylène amine sur 1 d'éther, comme l'a d'ailleurs trouvé M. Hartung [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 46, p. 3].

J'ai trouvé beaucoup plus simple de faire réagir un monochloracétate alcalin sur l'hexaméthylène amine, molécule à molécule. Il n'est dans ce cas nullement nécessaire d'opérer sur les produits secs, et les manipulations deviennent très simples. Exemple :

On prend 95 gr. d'acide monochloracétique qu'on dissout dans 100 gr. d'eau et qu'on sature avec une solution concentrée de carbonate de potassium. D'un autre côté, on ajoute à une solution d'aldéhyde formique commercial un léger excès d'ammoniaque et fait bouillir quelque temps la solution pour enlever l'ammoniaque. On dose l'hexaméthylène amine formée en évaporant à sec une partie aliquote de la liqueur. On mélange les deux solutions de façon à ajouter 1 mol. 1/10 environ d'hexaméthylène amine. Le liquide s'échauffe vers 60°; on l'évapore à sec au bain-marie, de préférence dans le vide. Le résidu sec $(CH^2)^6Az^4ClC^2H^2O^3K$ est pulvérisé grossièrement, additionné de 600 gr. d'alcool à 95° et décomposé en faisant passer jusqu'à refus un courant de gaz chlorhydrique. La réaction est alors :



On voit qu'il y a formation de formol, de chlorures d'ammonium et de potassium, de chlorhydrate de glycollate d'éthyle, et d'eau. Le

formol surnage et on l'enlève par décantation. La masse pâteuse restante est lavée à fond à l'alcool à 95° et essorée. Ce lavage doit être fait soigneusement, sinon le chlorure d'ammonium retient beaucoup de produit.

Les liqueurs alcooliques distillées laissent enfin un résidu visqueux mélangé avec un dépôt de chlorure d'ammonium; on l'essore à la trompe et le laisse dans le vide sur l'acide sulfurique. Il se prend bientôt en une masse cristalline qui, pulvérisée et lavée avec un peu d'alcool absolu, donne le chlorhydrate de l'éther pur. Les alcools résiduels et de lavage en fournissent encore par le même traitement. Si l'on veut préparer l'éther diazoacétique, on peut employer l'huile cristallisable brute obtenue. Le rendement en chlorhydrate pur a été de 90 gr. au lieu de 139 gr., soit environ 65 0/0 de la théorie.

Si l'on veut préparer le glycocolle, il suffit de traiter l'huile brute obtenue après distillation de l'alcool; on la dilue à l'eau et la fait bouillir avec un excès de carbonate de chaux et d'oxyde de cuivre humide. Il se forme du glycollate de cuivre qu'on purifie comme d'ordinaire et qu'on décompose ensuite par H^2S . Le rendement en glycollate de cuivre pur a été de 70 0/0.

La méthode que je propose, déjà très avantageuse au point de vue de préparation du glycocolle, l'est encore bien plus s'il s'agit de faire l'éther diazoacétique, puisqu'elle fournit immédiatement du glycollate d'éthyle presque pur. Je ferai aussi remarquer que l'aldéhyde formique employé n'est pas perdu, puisqu'on peut régénérer facilement l'hexaméthylène amine, par traitement du formol obtenu, à l'ammoniaque.

(Travail fait au Laboratoire de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris.)

N° 3. — Action des aldéhydes benzoïque et formique sur les sels ammoniacaux; par M. Marcel DELÉPINE.

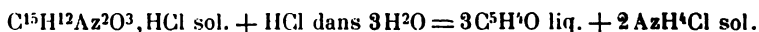
Dans une série de notes parues au *Bulletin* (1), j'ai étudié un certain nombre de combinaisons ammoniacales des aldéhydes. Les combinaisons des aldéhydes formique, acétique, benzoïque, anisique, pyromucique, cinnamique avec l'ammoniaque ont été ainsi examinées successivement, tant au point de vue chimique qu'au point de vue thermochimique. D'une façon générale, les données

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 1199; t. 17, p. 541, 674, 859, 1013; t. 19, p. 15, 173, 270.

thermochimiques se sont conformées aux propriétés chimiques connues et l'interprétation des réactions en a souvent reçu un concours précieux. On peut aller un peu plus loin et, d'après les données calorimétriques, instituer des expériences nouvelles destinées à confirmer les faits qu'elles laissent entrevoir.

I. Formation des glyoxalidines par l'action des aldéhydes aromatiques sur le sel ammoniac. — On sait que les aldéhydes aromatiques peuvent donner deux ordres de composés isomères en s'unissant avec l'ammoniaque : les premiers ou *hydramides* sont en quelque sorte des amides, c'est-à-dire des corps dédoublables par les acides en aldéhyde et ammoniaque ; les seconds sont des *bases* appartenant au groupe des glyoxalidines ; les acides ne les dédoublent plus, ils les salifient.

Entre autres, j'ai montré que cette dernière propriété, d'après l'étude des sels de furfurine (base dérivée du furfurol et de l'ammoniaque), était en conformité parfaite avec les résultats calorimétriques. Ainsi, l'équation suivante :



laquelle exprime l'action possible de l'acide chlorhydrique sur la furfurine, absorberait 8^{Cal},5 pour être réalisée. Il était naturel de se demander si la réaction inverse ne pourrait pas avoir lieu. A cet effet, je me suis adressé, non au furfurol, corps de nature relativement instable, mais à l'aldéhyde benzoïque. Conformément aux prévisions théoriques, cet aldéhyde chauffé vers 180-185° au bain d'huile, avec du chlorhydrate d'ammoniaque finement pulvérisé, donne naissance à un dégagement de gaz chlorhydrique et de vapeur d'eau, en même temps qu'il se fait du chlorhydrate d'amarine facile à isoler.

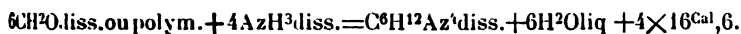


Le chlorhydrate d'amarine a donné : Cl, 10.42 0/0 au lieu de 10.61, et son chloroplatinate, Pt 19.19 0/0, au lieu de 19.38.

C'est là une confirmation remarquable des données thermiques, conduisant à cette expérience intéressante du déplacement d'un acide fort par un aldéhyde.

II. Action de l'aldéhyde formique sur les sels ammoniacaux. — Je ne parlerai pas ici de l'action méthyloxygénante exercée à chaud, à laquelle ont déjà été consacrées quelques lignes (*Bull.* t. 17, p. 835.) Cette action relève d'un mode de dédoublement spécial à l'aldéhyde formique étudié auparavant (*Bull.* t. 15, p. 997) ; c'est d'ail-

leurs une réaction fortement exothermique. J'étudierai l'action exercée à la température ordinaire. On a :



La chaleur de formation de l'hexaméthylène-amine $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4$ suivant l'équation ci-dessus est intermédiaire entre celles que dégagent un aldéhyde aromatique pour former un hydramide ($8^{\text{Cal}}, 1$ à 12^{Cal}) et la base isomère ($16^{\text{Cal}}, 7$ à $24^{\text{Cal}}, 2$). En fait, l'hexaméthylène-amine forme des sels comme ces dernières, et comme les premiers, elle est détruite par les acides suffisamment concentrés; mais, tandis que les hydramides sont détruits totalement par les acides forts très dilués, l'hexaméthylène-amine ne l'est que partiellement; car la réaction inverse de l'aldéhyde formique dissous peut s'exercer sur le sel ammoniacal et en déplacer l'acide en vertu du dégagement de chaleur plus grand, $16^{\text{Cal}}, 6$, qui se produit dans cette action. J'avais déjà signalé le fait (*Bull. t. 43*, p. 163) et quelques semaines après MM. Cambier et Brochet l'étudièrent à leur tour (*Bull. t. 43*, p. 109).

Je me suis proposé, depuis, d'isoler la base qui prend ainsi naissance et, dans ce but, j'ai opposé à une solution à 300/0 d'aldéhyde formique (1 mol. = $0^{\text{lit}}, 1$) des sels ammoniacaux accompagnés d'une substance capable, en s'unissant à cette base, de former des combinaisons peu solubles, cristallisées, susceptibles d'analyses totales. Les systèmes dissous suivants :

- 1° $6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{AzH}_3\text{Cl} + \text{I}^*$ dans KI;
- 2° $6\text{CH}_2\text{O} + (4\text{AzH}_3\text{I} + \text{I}^* = 1 \text{ litre})$;
- 3° 6 à $16\text{CH}_2\text{O} + (4\text{AzH}_3\text{I} + \text{HgI}_2 = 1 \text{ litre})$;
- 4° $6\text{CH}_2\text{O} + (4\text{AzH}_3\text{Cl} + \text{HgCl}_2 = 1 \text{ litre})$;

ont ainsi donné naissance aux composés :

- 1° et 2° $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4.\text{CH}_2\text{O.HI}$, I³ ou ⁴ (suivant la dose de I présent);
- 3° $5(\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4.\text{CH}_2\text{O})$, 6HI, 4HgI₂ (cristaux jaunes fus. à 154°);
- 4° $2(\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4.\text{CH}_2\text{O})$, 2HCl, 3HgCl₂ (crist. incol. lamel. fus. à 145°)

Dans tous les cas, il s'est déposé peu à peu des cristaux homogènes dont la masse s'accroissait pendant 48 heures environ. En particulier, les expériences 3, où j'ai fait intentionnellement varier la dose d'aldéhyde de 6 à 16, ainsi que la dilution, m'ont permis de constater que pour une même composition le poids des cristaux variait en sens inverse de la concentration; que pour une même concentration avec des teneurs variables d'aldéhyde, ce poids augmentait rapidement avec la dose de l'aldéhyde et, enfin, que

l'addition d'acide iodhydrique le diminuait considérablement ; sans toutefois que la composition des cristaux changeât. Ces circonstances caractérisent nettement un équilibre avec antagonisme entre l'acide et l'aldéhyde.

Le point remarquable est que, dans chaque cas, le rapport du carbone à l'azote = 1.75, soit $7/4$, ce qui revient à dire que l'hexaméthylène-amine formée entraîne avec elle une molécule de l'aldéhyde en excès ; la base contient $C^6H^{12}Az^4 \cdot CH^2O$.

Ce n'est d'ailleurs pas une fiction ; la présence de l'aldéhyde formique en nature se constate facilement par l'odorat en chauffant les combinaisons mercurielles un peu au-dessus de leur point de fusion. Cette circonstance est à rapprocher de ce fait, signalé par MM. Brochet et Cambier, que le chloroplatinate obtenu dans des circonstances analogues dégageait une odeur intense de CH^2O à la calcination, mais elle est peu compatible avec la formule $\frac{2}{3}(CH^2 = AzH \cdot HCl)^3PtCl^4$, assignée à ce chloroplatinate. Toutefois, leurs conclusions générales relatives à l'antagonisme de l'aldéhyde formique et de l'acide chlorhydrique subsistent.

Inversement, si à un système $C^6H^{12}Az^4 + 4HCl$ on ajoute un réactif précipitant, $I^* + KI$, par exemple, on obtient la même dose de sel ioduré $C^6H^{12}Az^4 \cdot CH^2O, IH + I^*$ que dans les expériences 1 ; l'état final est le même que l'on parte des systèmes dissous :



A priori, l'aldéhyde formique devrait déplacer complètement HCl dans AzH^4Cl , le nombre $16^{Cal},6$ étant notablement plus grand que $13^{Cal},7$ qui répond à l'union de HCl avec AzH^3 diss. ; mais il est probable qu'il faut ici mettre en ligne de compte la facile dissociation de l'hexaméthylène-amine en $6CH^2O + 4AzH^3$, laquelle est très manifeste déjà avant 100° .

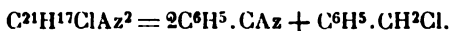
Bref, cet ensemble de faits permet de constater une fois de plus la concordance des données thermiques avec les résultats des expériences purement chimiques.

N° 4. — Sur l'hydrobenzamide chloré ; par M. Marcel DELÉPINE.

Müller (1) a annoncé que l'hydrobenzamide $C^{21}H^{18}Az^2$ absorbe le chlore en se transformant en un liquide visqueux $C^{21}H^{18}Az^2Cl^2$ que l'eau décompose en hydrure de benzoïle, benzonitrile, acide chlorhydrique et sel ammoniac ; ceci est exact. Mais les expériences

(1) *Lieb. Ann. chim.*, 1859, t. 111, p. 144.

que j'ai faites en vue d'obtenir l'hydrobenzamide chloré $C^{21}H^{17}ClAz^1$ qu'il a décrit, m'ont conduit à des résultats différents des siens. Ce corps se forme par perte de HCl , lorsqu'on chauffe à $180-220^\circ$, le chlorure d'hydrobenzamide et, d'après Müller, il bout à 187° après plusieurs rectifications. Un point d'ébullition si peu élevé semble incompatible avec la formule $C^{21}H^{17}ClAz^2$ et, en effet, j'ai trouvé que l'huile formée par la distillation du chlorure d'hydrobenzamide n'est qu'un mélange composé de 2 mol. de benzonitrile et de 1 mol. de chlorure de benzyle :



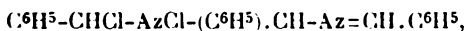
Comme le chlorure de benzyle bout à 180° et le benzonitrile à 191° , on conçoit que le corps passé à 187° constitue une portion difficilement dédoublable par distillation, mais il suffit d'une seule distillation assez lente, pour le diviser en deux portions inégalement composées : en recueillant la première moitié de 180 à 185° et la seconde de 185 à 191° , on obtient les résultats suivants pour 100 :

	Cl.	Az.	Chlorure de benzyle	Benzonitrile.
180-185°	12.10	7.85	43.0	57.0
185-191°	9.15	9.16	32.6	67.3

Le chlorure de benzyle peut d'ailleurs être constaté aisément en le combinant à l'hexaméthylène-amine en solution chloroformique, avec laquelle il forme rapidement le chlorobenzylate $C^6H^{12}Az^4.C^{21}H^{17}Cl$ insoluble dans le chloroforme. Le benzonitrile resté dans le chloroforme est transformé ensuite, par ébullition avec SO^4H^2 , dilué en acide benzoïque facile à caractériser.

Enfin, la cryoscopie en solution acétique conduit au poids moléculaire 115, environ le tiers de celui du prétendu hydrobenzamide chloré et intermédiaire entre celui des deux constituants.

Toutes les propriétés de l'hydrobenzamide chloré décrites par Müller sont d'ailleurs en conformité absolue avec ces faits ; celles du chlorure d'hydrobenzamide s'interprètent très facilement en admettant la formule,



et il est inutile d'insister sur ces points.

N° 5. — Sur des uréthanes aromatiques de la tétrahydroquinoléine ; par MM. P. CAZENEUVE et MOREAU.

L'action des bases secondaires cycliques sur les carbonates phénoliques donnent naissance à des uréthanes, comme le prouvent

les dérivés de la pipéridine, de la conicine, de la pipérazine, que nous avons précédemment décrits (1). L'action de la tétrahydroquinoléine confirme cette réaction, qui paraît générale pour les corps de cette constitution et de cette fonction.

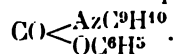
Il faut employer un excès de base. En chauffant à l'ébullition pendant deux heures 4 molécules de tétrahydroquinoléine avec 1 molécule de carbonate phénolique, nous avons obtenu les uréthanes phénylique, phénylique orthochloré, gaïacolique et naphtholique α et β . Dans ces mêmes conditions, nous avons échoué avec les trois carbonates crésyliques et le carbonate de thymol. En chauffant en tube scellé la tétrahydroquinoléine avec ces carbonates au delà de son point d'ébullition, on obtiendrait sans doute les uréthanes correspondantes. La saponification plus difficile de ces carbonates explique le résultat négatif constaté dans nos expériences, en nous mettant dans des conditions uniformes.

Pour l'instant, nous décrirons les uréthanes que nous avons obtenues, tous corps blancs, très stables, fusibles et bouillant presque sans décomposition autour de 300° .

a) Uréthane phénylique de la tétrahydroquinoléine.—On chauffe, comme nous venons de le dire, pendant deux heures à l'ébullition 4 molécules de tétrahydroquinoléine avec 1 molécule de carbonate phénylique, soit 30 gr. de base avec 10 gr. carbonate, lequel se dissout facilement dans la base.

Après refroidissement, on agite avec de l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique pour enlever la tétrahydroquinoléine libre.

Le résidu se solidifie facilement en abaissant la température. On le purifie par lavage à l'alcool froid, puis par cristallisation dans l'alcool à 93° , qui donne de petits cristaux très blancs. Ce corps est constitué par l'uréthane phénylique correspondant à la formule



Le dosage a donné pour le corps desséché dans le vide 5.46 0/0. La formule précédente exige 5.53 0/0.

Ce corps fond à $51-52^{\circ}$. Il distille presque sans décomposition autour de 300° . Il est très peu soluble dans l'eau. Il se dissout dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène, le nitrobenzène.

b) Uréthane phénylique orthochloré de la tétrahydroquinoléine.— Cet uréthane se prépare dans les mêmes conditions que le précédent. Nous avons fait bouillir pendant deux heures 15 gr. de

(1) *Comptes rendus*, 1898.

carbonate de phénolorthodichloré au sein de 30 gr. de tétrahydroquinoléine, soit 1 mol. pour 4 molécules.

Reprenant par l'eau acidifiée par HCl, nous avons fait cristalliser le résidu dans l'alcool à 93°.

Ce corps se présente sous forme de petits cristaux blancs. Il donne à l'analyse : Az, 4.95 0/0. La formule $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzC}^9\text{H}^{10} \\ \text{OC}^8\text{H}^4\text{Cl} \end{smallmatrix}$ exige 4.87 0/0.

Il fond à 61°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et le nitrobenzène, très soluble dans l'éther, le chloroforme et le benzène.

c) *Uréthane gaïacologique de la tétrahydroquinoléine.* — Même mode de préparation que précédemment. 20gr. de carbonate de guaïacol sont chauffés à l'ébullition pendant deux heures au sein de 38^{gr}, 8 de tétrahydroquinoléine, soit 1 mol. pour 4 mol.

On reprend par l'eau acidifiée, puis par l'eau alcaline, pour enlever successivement l'excès de base et le gaïacol. Le résidu solidifié par le froid est mis à cristalliser dans l'alcool. On obtient par cristallisation lente des mamelons très durs composés d'aiguilles s'irradiant d'un centre.

L'analyse a donné : Az, 5.15 0/0. La formule $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzC}^9\text{H}^{10} \\ \text{OC}^8\text{H}^4 \cdot \text{OCH}^3 \end{smallmatrix}$ exige 4.94.

Ce corps fond à 69° et reste en surfusion. Insoluble dans l'eau, il est assez soluble dans l'alcool et le nitrobenzène, très soluble dans l'éther, le chloroforme et le benzène.

d) *Uréthane naphtolique α de la tétrahydroquinoléine.* — Nous l'avons préparé dans les mêmes conditions que les uréthanes déjà décrits en chauffant pendant deux heures à l'ébullition 17 gr. de naphtol α au sein de 30 gr. tétrahydroquinoléine (1 mol. pour 4 m.).

On lave à l'eau acidifiée par HCl, puis à l'eau alcaline, pour enlever le naphtol libre. On fait cristalliser le résidu solide dans l'alcool à 93°, à deux ou trois reprises. On obtient de petits cristaux blancs fondant à 73° qui ont donné à l'analyse : Az, 4.639 0/0. La formule $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzC}^9\text{H}^{10} \\ \text{OC}^{10}\text{H}^7\alpha \end{smallmatrix}$ exige 4.62 0/0.

Cet uréthane est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène et le nitrobenzène.

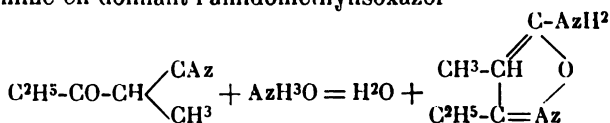
e) *Uréthane naphtolique β de la tétrahydroquinoléine.* — La préparation est identique à la précédente. Le corps, après lavage à l'eau acidifiée puis alcalinée, se solidifie plus facilement et cristallise facilement dans l'alcool à 93°. Il fond à 118-119° et a donné à l'analyse : 4.66 0/0 d'azote, correspondant à la formule $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzC}^9\text{H}^{10} \\ \text{OC}^{10}\text{H}^7\beta \end{smallmatrix}$.

Cet uréthane est moins soluble dans l'alcool que l'isomère α . Il se dissout dans l'éther et le nitrobenzène et est très soluble dans le chloroforme et le benzène.

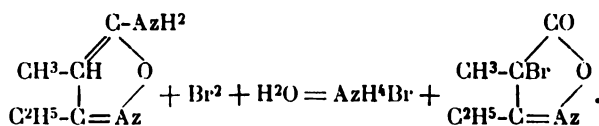
f) Nous avons tenté de produire ces uréthanes au sein de l'alcool ordinaire et en particulier les dérivés des crésols et du thymol, procédé qui nous avait si bien réussi avec la pipérazine. Le résultat a été négatif à ce point de vue. Nous avons obtenu des éthers carboniques mixtes des phénols et de l'alcool éthylique en chauffant ces carbonates phénoliques au sein de l'alcool à 93° en présence d'un excès de tétrahydroquinoléine (1).

N° 6. — Sur les oxazols; par MM. HANRIOT et G. REYNAUD.

Dans une communication antérieure (*C. R.*, t. 112, p. 796), l'un de nous a montré que le propionylpropionitrile s'unissait avec l'hydroxylamine en donnant l'amidométhylisoxazol



et que le brome transformait à froid ce dernier corps en présence de l'eau en méthyléthylbromoxazolone



Dans la présente note, nous avons étudié les réactions de ce dernier corps, tant pour vérifier la constitution que nous lui avons assignée, que pour fixer les réactions encore inconnues des isoxazolones.

Action de l'acide chlorhydrique. — La bromoxazolone, traitée à chaud par l'acide chlorhydrique, perd aisément de l'acide carbonique en se transformant en diéthylcétone α substituée; seulement dans ce cas on a un mélange du dérivé chloré et du dérivé bromé. On arrive à un résultat plus net en traitant par l'acide chlorhydrique la *chloroxazolone*. Pour obtenir cette dernière, on dirige un courant de chlore sur l'amidométhyléthylisoxazol placé sous une couche d'eau. Les cristaux se liquéfient rapidement; quand la liqueur est saturée de chlore, on la distille avec la vapeur d'eau, on sépare

(1) L'étude de ces éthers est poursuivie par M. Albert Morel. Voir nos mémoires précédents (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 19-20, p. 694 et 767).

la couche inférieure, on la sèche sur le chlorure de calcium et on la distille dans le vide. Elle bout à 123° sous une pression de 30 mm.

A l'analyse elle a donné, trouvé : Cl, 21,59; C, 45,15; H, 4,87; Az, 8,49 — théorie : Cl, 21,90; C, 44,58; H, 4,95; Az, 8,66.

Chauffée au réfrigérant à reflux pendant huit heures avec HCl étendu de 1/2 vol. eau, elle laisse dégager CO². Le produit distillé fournit une huile insoluble qui, séchée sur CaCl² puis rectifiée, s'est montrée identique avec l' α chlorodiéthylcétone; elle bout à 135°. Cette huile a pour formule C⁵H⁹ClO.

A l'analyse elle a donné, théorie : C, 49,79; H, 7,5; Cl, 29,45 — trouvé : C, 49,87; H, 7,6; Cl, 28,94.

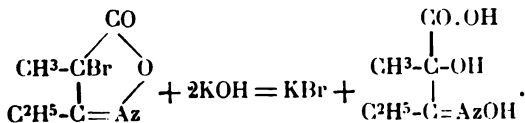
Action des alcalis sur la bromoxazolone. — Si l'on dissout à froid la bromoxazolone dans la potasse, le liquide jaunit à peine, et cependant tout le brome est éliminé à l'état de bromure de potassium. Le liquide fortement alcalin précipite par addition d'un acide une matière visqueuse, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, se décomposant dès la température de 30° avec dégagement de CO². Ce corps, que l'on peut envisager comme l'oxine de

$$\text{CH}^3 - \underset{\text{CO}^2\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{OH}) - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5 \quad \text{n'est}$$

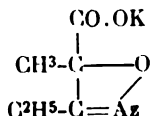
pas stable et n'a pas donné de bons résultats à l'analyse; mais il se dissout aisément dans AzH³, et la solution, débarrassée de l'excès de AzH³, précipite par les sels de baryum et d'argent.

L'analyse du sel barytique C¹²H²⁰Az²O⁸Ba a donné, théorie : C, 31,53; H, 4,61; Ba, 29,32; Az, 6,63 — trouvé : C, 31,51; H, 4,38; Ba, 29,9; Az, 6,12.

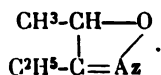
Le dosage d'argent dans le sel argentique a donné 37,32; la théorie pour C⁶H¹⁰AgAzO⁴,H²O exige 37,75. Il en résulte que l'acide libre doit avoir pour formule C⁶H¹¹AzO⁴. Le dédoublement de la bromoxazolone a donc bien lieu suivant l'équation :



Toutefois, comme dans ses sels l'acide se montre comme monobasique, nous devons admettre qu'il y a eu élimination d'eau entre les deux oxhydriles restants et attribuer à l'acide la formule



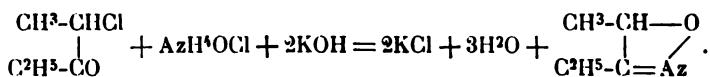
et le dédoublement de cet acide avec perte de CO^2 doit donner l'anhydride de l'oxime du méthyléthylcétol



Quand on laisse l'acide se décomposer spontanément, il reste après le départ de CO^2 un liquide épais, non distillable même dans le vide, ne s'unissant pas avec les bases, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

L'acide chlorhydrique le dédouble à l'ébullition en donnant du chlorhydrate d'hydroxylamine, mélangé de chlorure d'ammonium; mais il ne nous a pas été possible de retrouver le méthyléthylcétol qui aurait dû prendre naissance dans la réaction; nous y avons, au contraire, rencontré la méthyléthylidicétone.

N'ayant pas retrouvé les produits de dédoublement auxquels nous nous attendions, nous avons reproduit synthétiquement ce même corps en traitant la diéthylcétone α chlorée par le chlorhydrate d'hydroxylamine et la potasse; le mélange s'échauffe spontanément et la réaction est représentée par l'équation



Le produit de la réaction est saturé par CO^2 , dissous à plusieurs reprises dans l'alcool absolu et précipité par l'éther. Le liquide épais que l'on obtient ainsi paraît identique au précédent et se dédouble de même par l'acide chlorhydrique en chlorhydrate d'hydroxylamine et méthyléthylidicétone.

Ce dernier corps est un liquide jaune verdâtre, d'une odeur bien particulière, bouillant à $106-109^\circ$, assez soluble dans l'eau, très soluble dans les divers dissolvants organiques. Nous l'avons identifié avec l'acétylpropionyle en préparant celui-ci par le procédé décrit par Pechinann et constatant l'identité des deux corps eux-mêmes et de leurs osazones fusibles à 170° . Il faut donc admettre que le méthyléthylcétol qui devrait prendre naissance s'oxyde immédiatement, soit par l'action de l'hydroxylamine, soit plus tôt au contact de l'air, en donnant la dicétone correspondante; nous avons pu en effet isoler de petites quantités d'un corps cristallisé, fusible à 53° , qui n'est autre que la nitrosocétone correspondante



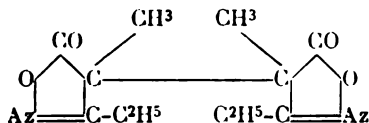
qui montre, que même avant le départ de l'hydroxylamine, le groupe alcoolique est déjà converti en groupe cétonique.

Action des alcalis à chaud sur la bromoxazalone. — Quand on chauffe la bromoxazalone avec une solution de potasse ou mieux de carbonate de potasse, les réactions précédemment décrites se passent simultanément, et on perçoit nettement l'odeur de la dicétone dont on peut isoler une faible quantité; il se produit en outre une masse cristalline qui est le produit principal. Celle-ci est lavée à l'eau, puis avec très peu d'éther, et mise à cristalliser dans un mélange de chloroforme et d'éther. Il se sépare deux sortes de cristaux. Les premiers fondent à 182° , tandis que les eaux-mères renferment un autre corps fusible à 137° . La séparation complète de ces deux composés est difficile à effectuer, et si nous sommes sûrs d'avoir obtenu le premier à l'état de pureté, nous ne pourrions affirmer que le second composé ne renferme pas encore une petite quantité du premier, malgré les nombreuses cristallisations auxquelles nous l'avons soumis. Il ne se produit, du reste, qu'en faible quantité.

Action de Hg sur la bromoxazalone. — Quand on chauffe une solution benzénique de bromoxazalone avec du mercure, il se produit une réaction semblable à la précédente; toutefois, le corps fusible à 137° est le produit le plus abondant, tandis que le corps fusible à 187° est en petite quantité. Ce dernier corps répond à la formule $C^{13}H^{16}Az^2O^4$.

Il a donné à l'analyse, trouvé : C, 57,35; H, 6,80; Az, 11,6 — calculé : C, 57,14; H, 6,35; Az, 11,11. — Poids moléculaire (cryoscopie), trouvé : 228 — théorie : 246.

Ce composé est identique à celui obtenu par l'action de l'amalgame de sodium sur la bromoxazalone (*C. R.*, t. **112**, p. 796). Il est d'une stabilité remarquable et n'est plus attaqué par les acides ni les alcalis. D'après son mode de formation on doit lui attribuer la formule :

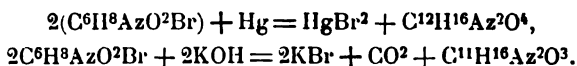


Le corps fusible à 137° , qui prend naissance en même temps que le précédent, mais en quantité beaucoup plus faible, a donné à l'analyse, trouvé : C, 58,84; H, 7,17; Az, 12,51 — théorie : C, 58,92; H, 7,14; Az, 12,5. — Poids moléculaire (cryoscopie), trouvé : 238 — théorie : 224. Il répond donc à la formule $C^{14}H^{16}Az^2O^3$.

On voit que ce composé peut être envisagé comme formé par l'union des anhydrides des oximes du méthyléthylcétol et de l'acide

méthyléthylcétolcarbonique, corps précédemment décrits et isolés tous deux dans l'action des alcalis sur la bromoxazalone.

Par suite de quelles réactions les alcalis et le mercure peuvent-ils donner naissance à des produits identiques? Ces corps prennent naissance aux dépens de la bromoxazalone d'après les équations :



Dans le cas où l'on emploie les alcalis, une portion du corps peut jouer le rôle de réducteur par rapport à l'autre. La portion qui s'oxyde passe de l'état de méthyléthylcétol à celui de méthyléthyl-dicétone, et l'hydrogène qui se dégage dans cette réaction joue le rôle de réducteur sur une deuxième molécule en donnant le corps fusible à 137°.

En résumé, la constitution de ces composés si complexes de groupe des isoxazols et isoxazolones, établie par une série de transformations simples à partir du propionitrile, se trouve confirmée par leurs produits de dédoublement qui nous ramènent à des dicétones déjà connues.

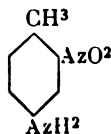
N° 7. — Sur quelques dérivés des métadiamines aromatiques; par M. George-F. JAUBERT.

En vue de travaux sur les matières colorantes de la série des safranines et des indulines qui prennent naissance par condensation d'un dérivé aromatique parantrosé avec une métaphénylène-diamine substituée, j'ai été amené à préparer un certain nombre de métadiamines et de leurs dérivés.

Plusieurs de ces substances sont, ou inconnues encore, ou ont été préparées par des procédés nouveaux.

Les procédés qui m'ont servi habituellement sont la nitration de la paratoluidine, l'alcoylation du dérivé nitré, puis sa réduction. J'ai fait aussi divers essais d'alcoylation directe des métadiamines, qui, en général, ont réussi d'une façon satisfaisante.

Préparation de l'orthonitroparatoluidine



J'ai modifié le procédé de Nölting et Collin de la façon suivante : on dissout 100 gr. de paratoluidine dans 2,000 gr. d'acide sulfu-

rique concentré et l'on refroidit énergiquement au moyen d'un mélange réfrigérant.

On ajoute alors lentement et en remuant constamment un mélange refroidi de : 75 gr. d'acide nitrique ($D=1.48$) et 300 gr. d'acide sulfurique concentré. Au bout de quelques heures la nitration est entièrement terminée, on verse alors sur 5-6 kilog. de glace.

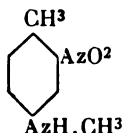
La plus grande partie (136 gr.) du produit nitré se sépare immédiatement, on la filtre, lave à l'eau froide et sèche au bain-marie.

Le liquide filtré est additionné de carbonate de soude.

Rendement.

1 ^{re} précipitation par H^2O	136 ^{gr}
2 ^e précipitation par Na^2CO^3	5
	151

Préparation de l'orthonitro-monométhylparatoluidine

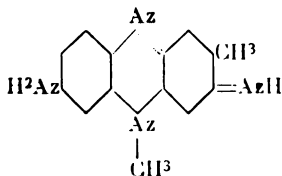


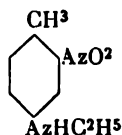
On chauffe sous pression en se servant d'un cohobateur fermé par une colonne de mercure de 75 cm. : 15 gr. d'orthonitro-paratoluidine, 15 gr. d'iodure de méthyle, 4 gr. de soude caustique et 30 gr. d'eau. On chauffe d'abord avec précaution, puis ensuite à l'ébullition que l'on maintient pendant une heure.

L'opération terminée, on dissout dans l'eau acidulée, filtre et précipite par l'ammoniaque. On obtient ainsi une huile qui bientôt fait prise en donnant de beaux cristaux jaunes. Le rendement est théorique.

L'orthonitro-monométhyl-paratoluidine, fond à 45° et m'a donné à l'analyse les résultats suivants : calculé pour $C^8H^{10}O^2Az^2$: — Az, 10.84 — trouvé : Az, 0/0, 10.20.

Ce dérivé nitré, dissous dans de l'acide chlorhydrique étendu et réduit par de la poudre de zinc, donne une solution aqueuse et légèrement rosée de monométhyl-métatolylènediamine qui par oxydation en présence de paraphénylènediamine, donne d'abord une indamine, puis ensuite, par ébullition, la métho-tolusafranine :

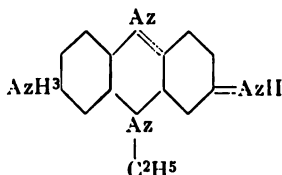
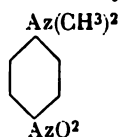
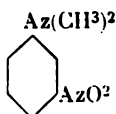


Préparation de l'orthonitro-mono-éthyl-paratoluidine

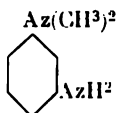
On procède exactement comme je l'ai décrit plus haut pour le dérivé méthylé, mais en prenant les proportions suivantes : 15 gr. d'orthonitro-paratoluidine, 16 gr. d'iodure d'éthyle, 4 gr. de soude caustique et 30 gr. d'eau. Le rendement est théorique.

L'orthonitro-mono-éthylparatoluidine se présente sous forme d'aiguilles jaunes, fusibles à 50°, donnant par réduction la mono-éthyl-métatoluylnèdianiline distillant à 289-291°.

Cette dernière, oxydée en présence de paraphénylnèdianiline donne l'étho-tolusafranine correspondante :

*Préparation de la méta et de la paranitrodiméthylaniline*

Pour la préparation de ces deux dérivés, j'ai suivi en tous points la méthode de Groll. Je donnerai seulement les rendements obtenus : 100 gr. de diméthylaniline donnent par nitration en milieu sulfurique, 80 gr. de dérivé méta et 25 gr. de dérivé para.

Préparation de la métaminodiméthylaniline

Je donnerai les rendements comparatifs, obtenus au moyen de trois méthodes différentes :

a) *Réduction par le fer et l'acide acétique.* — On mélange dans une marmite de fer non émaillée et munie d'un agitateur : 100 gr.

de méτανitrodiméthylaniline, 500 gr. d'eau et 20 gr. d'acide acétique cristallisable (ou la quantité correspondante d'acide étendu).

On chauffe à l'ébullition et tout en agitant constamment, on ajoute lentement 50 gr. de fer en poudre. Au bout de quelques heures, l'opération est terminée, on rend alcalin par addition de carbonate de soude, laisse refroidir complètement et extrait par l'éther.

La solution étherée est agitée avec de l'acide chlorhydrique dilué et l'extrait aqueux évaporé à sec au bain-marie.

La masse cristallisée que l'on obtient est alors triturée avec de l'alcool qui dissout les impuretés, puis filtrée à la trompe et lavée avec un mélange d'alcool et d'éther. Les eaux-mères alcooliques, sont évaporées et traitées à nouveau de la même façon :

	Chlorhydrate de m.-aminodiméthylaniline.
1 ^{re} cristallisation	40 ^{gr}
2 ^e cristallisation	16
	56

b) Réduction avec le chlorure stanneux. — On dissout à la température du bain-marie, 410 gr. de chlorure stanneux crist. dans 900 gr. d'acide chlorhydrique concentré, puis on ajoute lentement à la solution claire obtenue et en petites portions à cause de la violence de la réaction : 100 gr. de méτανitrodiméthylaniline. Tout entre en solution, on dilue alors avec 50 litres d'eau, précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré, filtre la solution aqueuse de chlorhydrate de m. aminodiméthylaniline et l'évapore à sec au bain-marie. Après traitement à l'alcool, on obtient 48 gr. de chlorhydrate pur.

c) Réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique. — On mélange : 100 gr. de m. nitrodiméthylaniline, 100 gr. d'étain granulé et 400 cc. d'acide chlorhydrique pur et concentré. Le dérivé nitré ainsi que l'étain se dissolvent avec un grand dégagement de chaleur et l'on obtient une solution limpide. Cette dernière, additionnée de 400 cc. d'acide chlorhydrique concentré donne après 24 heures de repos dans un endroit frais, une belle cristallisation de chlorhydrate de m. aminodiméthylaniline, on sépare les cristaux, les lave à l'alcool et traite à nouveau les eaux-mères.

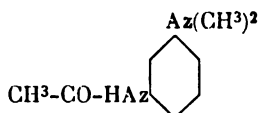
1 ^{re} cristallisation	57 ^{gr}
2 ^e cristallisation	13
	70

Cette dernière méthode est donc la plus avantageuse quant au rendement, en effet, les chiffres suivants indiquent le rendement obtenu au moyen des trois méthodes en partant de 100 gr. de dérivé nitré.

Réduction avec le fer et l'acide acétique.....	56 ^{gr}
— avec le chlorure stanneux.....	48
— avec l'étain et l'acide chlorhydrique...	70

Le chlorhydrate de m.-aminodiméthylaniline se présente sous forme d'une poudre blanche quelquefois légèrement rosée, fondant à 218° en se colorant fortement.

Préparation de l'acétyl-m.-aminodiméthylaniline



Ce dérivé acétylé peut être aisément préparé, soit au moyen de l'acide acétique cristallisable additionné d'une faible quantité de chlorure de zinc, soit au moyen de l'anhydride acétique.

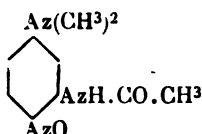
a) *Acétylation au moyen de l'acide acétique cristallisable et du chlorure de zinc.* — On chauffe au réfrigérant ascendant, dans un bain d'huile maintenu à la température de 150° : 100 gr. de chlorhydrate de m.-aminodiméthylaniline, 40 gr. de carbonate de soude anhydre, 10 gr. de chlorure de zinc fondu et 600 gr. d'acide acétique cristallisable.

L'opération dure 12 heures environ, on ne l'arrête que lorsqu'une pâte additionnée de nitrite de soude et d'acide chlorhydrique ne donne plus de matière colorante avec une solution alcaline de β-naphtol. On verse alors toute la masse dans de l'eau froide et rend alcalin par addition d'ammoniaque. Le dérivé acétylé se sépare aussitôt sous forme huileuse et ne fait prise qu'au bout de quelques heures. On le purifie par cristallisation dans l'alcool. Rendement, 82 gr., soit 82 0/0 du poids de chlorhydrate employé (le rendement théorique étant de 85 0/0).

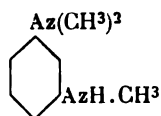
b) *Acétylation avec l'anhydride acétique.* — On porte à l'ébullition un mélange de 100 gr. de chlorhydrate de m.-amino-diméthylaniline, 125 cc. d'acide acétique cristallisable et 50 gr. d'acétate de soude anhydre; puis on ajoute 75 cc. d'anhydride acétique et maintient l'ébullition pendant 1/4 d'heure encore. On verse sur la

glace, neutralise avec de l'ammoniaque, etc. Rendement, 55 gr. (théorie, 85 gr.).

Le dérivé acétylé de la m.-aminodiméthylaniline se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche facilement soluble dans l'alcool et les acides minéraux étendus. Une solution chlorhydrique aqueuse d'acétyl-m.-aminodiméthylaniline donne par l'action du nitrile de soude un précipité ou une solution jaune, suivant la concentration, de nitroso-acétyl-métaminodiméthylaniline :

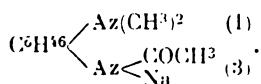


Préparation de la triméthyl-métaphénylène-diamine



La méthylation de la m.-aminodiméthylaniline s'effectue facilement en passant par le dérivé acétylé suivant la méthode de Hepp (préparation de la monométhylaniline).

On dissout à l'ébullition 100 gr. d'acétyl-m.-aminodiméthylaniline dans 800 gr. de xylène (distillé sur Na), puis on ajoute lentement 23 gr. de sodium en grenaille fine. Au bout de 3 à 4 heures d'ébullition, tout le dérivé acétylé est transformé en sel sodique :



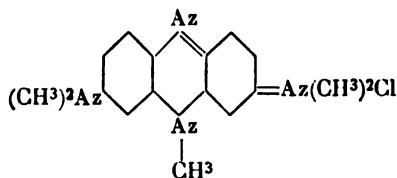
On laisse refroidir, ajoute 200 gr. d'iodure de méthyle et porte de nouveau à l'ébullition pendant quelques heures.

Il n'y a plus alors qu'à saponifier l'acétyltriméthyl-m.-phénylène-diamine qui a pris naissance. Pour cela, on ajoute 200 cc. de potasse en sol. alcoolique à 20 0/0; chauffe à l'ébullition, puis dilue avec de l'eau, extrait par l'éther et distille le mélange d'éther de xylène et d'amines. On recueille à part la portion passant de 265-275° et qui constitue le dérivé triméthylé. Rendement, 50 gr.

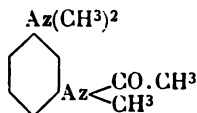
La triméthyl-m.-phénylènediamine est une huile jaunâtre, distillant à 280° et se dissolvant facilement dans l'alcool, le benzène et les acides minéraux.

Par condensation avec la nitrosodiméthylaniline on obtient un

colorant pourpre; la tétraméthyl-méthosafranine :



Préparation de l'acétyltriméthylmétaphénylène diamine

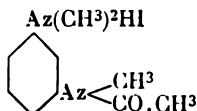


La méthylation de l'acétyl-m.-aminodiméthylaniline a lieu très facilement déjà à la température de 100°. On mélange dans un autoclave 100 gr. d'acétyl-m.-aminodiméthylaniline, 100 gr. d'iode de méthyle et 40 gr. d'alcool méthylique et l'on chauffe pendant 5 heures à la température de 100°.

Lorsque l'on ouvre l'autoclave on ne remarque aucune pression et l'on trouve une masse cristalline qui représente l'iodhydrate du dérivé triméthylacétylé à l'état pur.

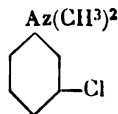
On filtre les cristaux à la trompe et les sèche dans le vide. Rendement, 116 gr.

L'iodhydrate, cristallisé dans l'alcool, donne de gros cristaux transparents possédant la constitution suivante :



Un dosage d'azote m'a donné les résultats suivants : calculé pour $C^{14}H^{17}Az^2OI$: Az, 8.75; trouvé : Az, 8.63, 8.45. Par la saponification on obtient la triméthylmétaphénylènediamine distillant à 280°.

Préparation de la métachlorodiméthylaniline



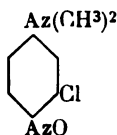
Cette substance se prépare avec un rendement satisfaisant en remplaçant le groupe AzH^2 de la m.-aminodiméthylaniline par Cl.

On dissout 20 gr. de chlorhydrate de m.-aminodiméthylaniline,

dans 200 cc. d'acide chlorhydrique concentré, on refroidit à -10° et ajoute lentement une solution de 7 gr. de nitrite de soude dans 40 cc. d'eau froide. La solution du diazoïque obtenu est traitée alors par 4 à 5 gr. de poudre de cuivre délayée avec 20 cc. d'eau, puis on chauffe au bain-marie pour chasser tout l'azote, rend alcalin et extrait par l'éther après refroidissement complet. La solution étherée est distillée et le résidu fractionné en recueillant ce qui passe entre $230-235^{\circ}$. Rendement, 8 à 10 gr. (théorie, $14^{s}5$).

La m.-chlorodiméthylaniline est une huile jaune distillant à 234° , elle possède les propriétés de la diméthylaniline et donne un dérivé nitrosé comme cette dernière.

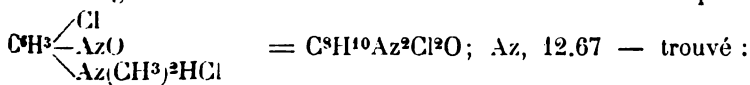
Préparation de la nitroso-m.-chlorodiméthylaniline



On dissout 30 gr. de m.-chlorodiméthylaniline dans 200 cc. d'acide chlorhydrique pur et concentré, on refroidit avec un mélange réfrigérant et nitrose avec une solution formée de 15 gr. de nitrite de soude dans 200 cc. d'eau. Le chlorhydrate du dérivé nitrosé se sépare aussitôt sous forme de belles aiguilles jaune d'or que l'on filtre et sèche à la température ordinaire. Rendement, 40 gr. (théorie, 44).

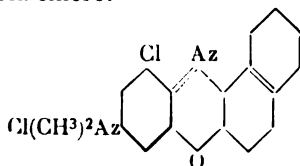
Le chlorhydrate de nitroso-m.-chlorodiméthylaniline se présente sous forme de cristaux jaune d'or solubles dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, etc.

Un dosage d'azote m'a donné les résultats suivants : calculé pour



Az, 12.02.

Par condensation avec le β -naphтол, la nitroso-m.-chlorodiméthylaniline donne une matière colorante bleue qui n'est autre chose qu'un bleu de Meldola chloré.



Cette matière colorante teint le coton mordancé au tannin en bleu pur.

N° 8. — Rôle de l'ionisation dans la toxicité des sels métalliques; sulfate de cuivre et *Penicillium glaucum*; par M. L. MAILLARD.

Un grand nombre de propriétés des solutions dépendant de leur degré d'ionisation, et semblant appartenir, en partie du moins, aux ions libres, on doit s'attendre à constater des phénomènes analogues dans le cas où le réactif est constitué par les molécules mêmes des êtres vivants. En particulier, la toxicité des sels de métaux vénéneux, résultante de leurs actions chimiques sur le protoplasma, doit dépendre, moins de la concentration brute des solutions, que de leur teneur en ions libres, c'est-à-dire en élément toxique actif. Une première vérification résulte des expériences faites dès 1896, par Th. Paul et B. Krönig (1) sur les spores de *Bacillus anthracis* en présence des antiseptiques.

J'ai pensé qu'il serait intéressant de reprendre les essais sur des organismes plus élevés, plus complexes et par là moins semblables à un réactif chimique banal. D'ailleurs, Paul et Krönig avaient opéré sur des spores bactériennes rapidement tuées par les antiseptiques, ce qui ne permettait pas de prolonger l'expérience et obligeait à établir par des manipulations compliquées la proportion de spores encore aptes à germer au bout d'un certain nombre de minutes. Je me suis adressé à un organisme plus résistant, à des solutions suffisamment toxiques pour le gêner considérablement, mais pas assez pour le tuer brutalement : on peut ainsi graduer plus facilement l'action du toxique et en surveiller la marche. J'ai employé une moisissure, le *Penicillium glaucum*.

L'hiver dernier, j'avais traité par le sulfate de cuivre en cristaux une solution d'albumine dans le sulfate d'ammonium (résidu d'une préparation de sérumalbumine cristallisée). J'obtins un précipité d'albuminate de cuivre et un liquide limpide, encore albumineux, renfermant par litre 24^{gr},15 de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et 50^{gr},25 de $(\text{AzH}_4)_2\text{SO}_4$. Au bout de trois semaines, je m'aperçus que dans le liquide s'était développée une abondante moisissure. Mon ami R. Maire, préparateur d'histoire naturelle à la Faculté de médecine, de Nancy a bien voulu se charger de sa détermination, et l'a identifiée au *Penicillium glaucum*, espèce déjà signalée par Trabut (2)

(1) Th. PAUL et B. KRÖNIG, Ueber das Verhalten der Bakterien zu chemischen Reagentien (*Zeit. physik. Ch.*, 1896, t. 21, p. 414).

(2) L. TRABUT, Sur un *Penicillium* végétant dans des solutions concentrées de sulfate de cuivre (*Bull. Soc. botan. de France*, 1895, t. 42, p. 33).

ans des liquides cupriques, et étudiée par J. de Seynes (1) au point de vue morphologique.

Comme malgré l'observation de Trabut, le sulfate de cuivre est en général réputé toxique pour les champignons inférieurs (2), je me suis demandé si dans mon cas particulier la présence du sulfate d'ammonium n'avait pas favorisé l'apparition du *penicillium*. L'addition d'un sulfate à cation non toxique doit en effet augmenter la teneur du mélange en SO^4 , diminuer l'ionisation propre du cuivre et la toxicité du liquide. J'ai donc fait des expériences pour m'assurer du fait.

Première expérience. — J'aiensemencé avec le *Penicillium* acclimaté 5 ballons A, B, C, D, E, présentant la composition suivante, pour 100 cc. de liquide :

	A.	B.	C.	D.	E.
Sulfate d'ammonium.....	5 ^{gr} ,0	5 ^{gr} ,0	5 ^{gr} ,0	2 ^{gr} ,0	10 ^{gr} ,0
Sulfate de cuivre.....	2,4	1,5	3,5	2,4	3,5
Saccharose.....	2,0				
Acide tartrique.....	0,2				
Nitrate d'ammonium.....	0,2				
Phosphate de sodium.....	traces				
Carbonate de potassium...	traces				
Chlorure de zinc.....	traces				

Le développement est lent. Au bout de trois mois, le ballon A, le seul analysé, renferme 0^{gr}28 de culture, pesée après lavage sur filtre et dessiccation à 110°.

La nécessité de conserver des matériaux pour les études microscopiques et lesensemencements ultérieurs ne m'a malheureusement pas permis de consacrer aux pesées mes 5 cultures. Mais les différences de croissance sont si nettes que le simple examen permet de les classer par ordre de développement d'après la série suivante :

$$B > E(3) > A > C > D.$$

1. J. DE SEYNES, Résultats de la culture du *P. cupricum* (*Bull. Soc. botan. France*, 1895, 1^{re} note, t. 42, p. 451; 2^e note, t. 42, p. 482).

2. Concernant d'ailleurs pour les animaux et pour les végétaux supérieurs. Voir : L. MARET, Contribution à l'étude de l'action du cuivre sur les animaux (*Arch. de Pharmacodynamie*, 1895, t. 4, p. 81); H. CORREX, Sur la toxicité des sels de cuivre à l'égard des végétaux supérieurs (*C. R.*, 5 septembre 1898).

3. Au bout de 3 mois la culture E a été envahie par un *Aspergillus* que M. Marec identifie à *A. glaucus*. M. Marec poursuit actuellement l'étude des nombreuses modifications qu'ont subies les moisissures dans les milieux cupriques.

Ceci permet les remarques suivantes :

1° *A teneur égale en $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$, le développement est d'autant moindre que la teneur en CuSO^4 est plus élevée.* Ceci est un résultat banal et prévu : bornons-nous à constater que :

$$A < B; \quad A > C; \quad B > C;$$

2° *A teneur égale en CuSO^4 , la culture est d'autant plus développée que la teneur en $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$ est plus grande.* Cette constatation est déjà plus intéressante, car elle met en évidence l'action de $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$. On trouve en effet :

$$A > D \quad \text{et} \quad C < E;$$

3° Enfin, la troisième conclusion est la plus significative. Comparons deux à deux les cultures A et E, B et D, B et E, C et D, D et E. Prenons par exemple A et E : E renferme plus de CuSO^4 , ce qui doit élever la toxicité ; en revanche E renferme aussi plus de $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$, ce qui doit l'abaisser. Quelle sera la résultante de ces deux actions antagonistes ? Les teneurs en CuSO^4 de A et E sont dans le rapport de 1 à 1,458 ; les teneurs en $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$ dans le rapport de 1 à 2. Les augmentations relatives de CuSO^4 et $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$ quand on passe de A à E sont donc $\frac{1,458 - 1}{1} = 0,458$, et

$$\frac{2 - 1}{1} = 1. \text{ Le rapport de ces augmentations relatives est } 0,458.$$

Si nous faisons le même calcul pour tous les couples de cultures, nous obtenons les nombres suivants :

Couples de cultures.	Valeurs du rapport.
D < E.....	0,0916
D < C.....	0,305
A < E.....	0,458
B > E.....	1,033
B > D.....	1,2

Ces chiffres, et le sens des inégalités, nous amènent aux conclusions suivantes :

1° *Dans les trois cas où le rapport de l'augmentation relative du cuivre à l'augmentation relative de l'ammonium est inférieur à 1/2, la culture en ammonium a le mieux prospéré.*

2° *Dans le cas où le cuivre augmente plus vite que l'ammonium, l'action de $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$ a été impuissante à contrebalancer une trop grande augmentation du toxique.*

Quant aux valeurs du rapport intermédiaires à $1/2$ et à 1 , elles trouvent en dehors des conditions de l'expérience actuelle.

Deuxième expérience. — J'ai ensemencé trois ballons de chacun : deux liquides suivants (pour 100 cc.) :

	Liquide 1.	Liquide 2.
Sulfate d'ammonium.....	2,0 ^{gr}	10,0 ^{gr}
Sulfate de cuivre.....	2,4	3,5
Peptone.....	1,0	
Glucose.....	2,0	
Nitrate d'ammonium.....	0,2	
Phosphate de sodium.....	traces	
Carbonate de potassium.....	traces	
Chlorure de zinc.....	traces	

Le milieu ne s'est pas montré favorable au *Penicillium*, et par un heureux hasard, atteignait la limite de toxicité. Les trois ballons (1) n'ont pas montré trace de développement. Les trois ballons (2) ont eu un *mycelium* peu dense, il est vrai, mais très net : la pesée d'un d'eux a donné 0^{gr},043 au bout de 4 mois.

Or, le liquide (2) renferme plus de CuSO_4 , mais cet excès a été compensé par un plus grand excès de $(\text{AzH}_4)^+\text{SO}_4^-$.

Les résultats espérés se sont donc trouvés réalisés dans les expériences faites jusqu'ici. Je tiens néanmoins à faire remarquer que ces faits définitifs ils appellent de nouvelles recherches, et surtout des données quantitatives que la lenteur des expériences ne m'a encore permis d'établir.

Il y a une objection qu'on ne manquera pas de faire : le sulfate d'ammonium n'agit-il que par son anion SO_4^- ? Et l'ammonium ne sert-il à constituer par son azote un aliment pour le *Penicillium*? Les expériences traduiraient alors, non pas des différences d'ionisation du cuivre, mais tout simplement des différences d'alimentation du champignon. Il suffira de faire remarquer que les cultures, même les plus pauvres, contiennent l'ammonium en abondance, que le poids de cet ammonium est bien supérieur au poids de la lactine, et enfin que le *Penicillium* est bien loin de consommer tout l'ammonium à sa portée. J'espère, d'ailleurs, que des expériences faites avec le sulfate de sodium, qui n'est pas, lui, un aliment, me permettront de confirmer la relation qui existe entre l'ionisation des sels et leur toxicité.

(Travail du laboratoire de M. Garnier, Faculté de médecine de Nancy.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur les chlorures de lithium ammoniacaux; J. BONNEFOU (*C. R.*, t. 127, p. 367; 22.8.98). L'auteur a complété l'étude des quatre chlorures de lithium ammoniacaux dont il avait annoncé antérieurement les premiers résultats (*C. R.*, t. 124, p. 771): $\text{LiCl} \cdot \text{AzH}^3$; $\text{LiCl} \cdot 2\text{AzH}^3$; $\text{LiCl} \cdot 3\text{AzH}^3$; $\text{LiCl} \cdot 4\text{AzH}^3$. Il étudie la chaleur de formation et la tension de dissociation de ces composés. Les quatre molécules de AzH^3 fixées successivement dégagent :

Pour la première	+ ^{Cal} 11,843
Pour la deuxième.....	+ 11,517
Pour la troisième	+ 11,097
Pour la quatrième.....	+ 8,879

La chaleur dégagée diminue à mesure que s'ajoutent de nouvelles molécules; en même temps, la stabilité du composé diminue et les tensions deviennent plus grandes pour une même température.

G. ANDRÉ.

Sur la composition des sulfures de strontium phosphorescents; J. R. MOURELO (*C. R.*, t. 127, p. 372; 22.8.98). — Le produit de la décomposition de SrCl_2 par $\text{Na}_2\text{S}^2\text{O}_3$ est un ppté blanc qui, même après lavage, conserve encore du chlorure de sodium. Ce produit, ainsi que celui provenant de la calcination du sulfite de strontium impur, donne une phosphorescence assez intense, vert jaunâtre, bien différente de celle qu'offrent les sulfures de strontium obtenus par d'autres procédés. De la strontiane impure chauffée avec du soufre et un peu de sous-nitrate de bismuth, donne un produit possédant une phosphorescence verte, très intense et très durable : la substance vraiment active est le sous-nitrate de bismuth, mais son activité ne se développe qu'en présence des composés alcalins.

G. ANDRÉ.

Action des lessives caustiques sur l'acide tartrique d.; J. BOESEKEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 224). — Holleman a montré (*Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 413) que la soude concentrée trans-

forme l'acide tartrique *d* en acides racémique et antitartrique. Les expériences de l'auteur prouvent que les lessives étendues agissent de même et que la formation d'acide *i* précède celle de l'acide *r*, fait déjà constaté par Holleman, dans l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur l'acide *d*. Enfin, l'acide *r* se formerait à la fois par transformation de l'acide *d* et de l'acide *i*. E. E. BLAISE.

Sur les combinaisons du chlorure de lithium avec la méthylamine; J. BONNEFOI (*C. R.*, t. 127, p. 516; 10.10.98). — La méthylamine, comme l'ammoniaque gazeuse, forme trois combinaisons avec LiCl. L'auteur détermine d'abord la chaleur de dissolution de la méthylamine dans l'eau, soit +12^{cal},05, pour effectuer les calculs relatifs à l'union de LiCl avec CH³Az :

1° LiCl + CH³Az; ce corps se forme en faisant passer CH³Az sur LiCl au-dessus de 65° ou en décomposant à cette temp. les corps suivants :

LiCl sol. + CH³Az gaz = LiCl.CH³Az sol. dégage..... +13^{cal},82
tensions de dissociation : à 66°,2 = 505 mm., à 71° = 642 mm.,
à 74°,4 = 819 mm.;

2° LiCl.2CH³Az se produit entre 40 et 65°, soit directement, soit en laissant le composé suivant se détruire

LiCl sol. + 2CH³Az gaz = LiCl.2CH³Az sol. dégage..... +25^{cal},88
tensions de dissociation : à 27° = 149 mm., à 40° = 347 mm.,
à 50°,2 = 642 mm.;

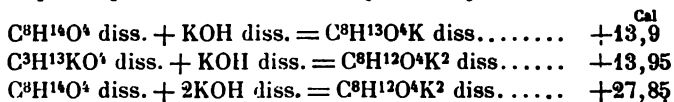
3° LiCl.3CH³Az se forme directement au-dessous de 40°

LiCl sol. + 3CH³Az gaz = LiCl.3CH³Az sol. dégage..... +36^{cal}9,6
tensions de dissociation : à 22°,4 = 289 mm., à 35° = 600 mm.,
à 49°,5 = 827 mm. L'auteur montre de plus que la formule de Clapeyron est applicable à la dissociation de ces composés.

G. ANDRÉ.

Données thermiques relatives à l'acide iso-amylmalonique. Comparaison avec son isomère, l'acide subérique; G. MASSOL (*C. R.*, t. 127, p. 526; 10.10.98). — L'auteur a déjà comparé théoriquement les deux acides en C⁴ (ac. succinique normal et méthylmalonique), les trois acides en C⁵ (ac. glutarique, méthylsuccinique, éthylmalonique) (*C. R.*, t. 114, p. 1373; t. 126, p. 1354). Il a préparé l'ac. iso-amylmalonique pour le comparer à l'ac. subérique dont il a antérieurement déterminé la chaleur de combinaison avec

KOH (*Bull.*, 3^e série, t. 17, p. 745). Voici la chaleur de neutralisation par la potasse de l'ac. iso-amylmalonique :



La chaleur de dissolution du sel neutre de potasse anhydre = +6^{Cal},44; chaleur de formation du sel neutre solide (à partir de l'acide et de la base solides) = +46^{Cal},69. L'ac. subérique donnait +44^{Cal},76. Ce résultat est du même ordre que celui que l'étude comparative des isomères en C⁴ et en C⁵ a fourni antérieurement. L'acide normal dégage moins de chaleur que ses isomères non normaux; la quantité de chaleur dégagée est toujours en relation avec l'écartement des carboxyles. G. ANDRÉ.

Nouvelles combinaisons de la phénylhydrazine avec certains sels métalliques; PASTUREAU (*C. R.*, t. 127, p. 485; 3.10.98). — L'auteur décrit les composés : $\text{BiCl}^3.6(\text{Az}^2\text{H}^3.\text{C}^6\text{H}^5)$; $(\text{AzO}^3)^3\text{Bi}.6(\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{H}^3)$; ces corps jouissent de toutes les propriétés des sels de bismuth et des propriétés de la phénylhydrazine. On a également préparé les deux sulfites : $\text{SO}^3\text{Zn}.2(\text{Az}^2\text{H}^3.\text{C}^6\text{H}^5)$ et $\text{SO}^3\text{Mn}.2(\text{Az}^2\text{H}^3.\text{C}^6\text{H}^5)$. G. ANDRÉ.

Dosage du tannin; Léo VIGNON (*C. R.*, t. 127, p. 369; 22.8.98). — L'auteur propose un procédé nouveau de dosage du tannin, basé sur ce fait qu'une solution aqueuse de cette substance abandonne celle-ci facilement, et sensiblement en totalité, à la soie décreusée. On maintient le mélange soie-tannin dissous pendant 4 à 5 heures à 50°, en employant un excès de soie (5 gr. soie, 0^{gr},1 tannin environ, dissous dans 100 cc. d'eau). Ainsi absorbé, le tannin pourra être dosé, soit par pesée directe en prenant le poids de la soie avant et après absorption, soit par différence en pesant l'extrait à 110° de la solution de tannin avant et après absorption par la soie, soit par différence en titrant par KMnO^4 , avant et après action de la soie, la solution de tannin additionnée de carmin d'indigo. Ce troisième procédé est le plus exact, le second est simple et expéditif, le premier manque d'exactitude. L'auteur compare ensuite les chiffres qu'il obtient par son procédé avec ceux qu'on obtient par les procédés les plus généralement employés; les résultats sont très concordants. G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 DÉCEMBRE 1898.

Présidence de M. RIBAN.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. KAYSER, docteur ès sciences, directeur du Laboratoire des fermentations à l'Institut national agronomique, 9 bis, rue d'Assas, présenté par MM. MUNTZ et LINDET;

M. PHILIPPE (Louis), préparateur au Muséum, 41, rue Censier, présenté par MM. WYROUCHOFF et VERNEUIL;

M. MASSON, 2, rue de Lisbonne, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL;

M. THOMPSON (Albert), chimiste, 51, rue de Passy, présenté par MM. RIBAN et POULENC;

M. BIDEZ, 8, rue des Ecoles, présenté par MM. GRIMAUZ et BIDEZ.

M. le Président annonce que la Société chimique de Lyon a demandé son agrégation à la Société chimique de Paris et que le conseil a accepté cette demande.

M. RIBAN annonce qu'un comité s'est formé pour ériger un buste à M. Girard, le premier président de la Société chimique. Les membres de la Société qui désirent souscrire trouveront sur le bureau ou chez le secrétaire général des bulletins de souscription.

MM. CAZENEUVE et BRETEAU ont déposé un pli cacheté à la date du 2 décembre.

M. DUCAT a déposé un pli cacheté à la date du 8 décembre.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Les Actualités chimiques ;

Les Annales de la Brasserie et de la Distillerie ;

Le New York Agricultural Experiment station.

M. BLAISE donne un procédé de préparation des chlorures éthers des acides bibasiques. Il montre que ces chlorures se transforment aisément en un mélange d'éther neutre et de dichlorure.

Traités par le zinc méthyle, ils fournissent des éthers d'acides cétoniques. En partant des acides succinique, diméthylsuccinique dissymétrique et $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique, M. Blaise a réalisé ainsi la synthèse des acides lévulique (F. 33°. Semicarbazone, F. 187°), diméthyllévulique (Ether éthylique, Eb. 106-107° sous 22 millimètres; semicarbazone, F. 190°) et diméthylhexanoïque (F. 48-49°; semicarbazone, F. 185°). Ces deux derniers acides sont identiques à ceux qu'on obtient respectivement en oxydant le campholène et l'acide β -campholénique.

M. AUGER a généralisé une réaction découverte par Kolbe en 1872 et donnant naissance au nitrométhane par l'action du nitrite de sodium sur un monochloracétate. En faisant réagir le nitrite de sodium sur les acides bromopropionique, bromobutyrique normal, bromoheptylique, M. Auger a obtenu avec des rendements d'environ 40 0/0 les nitroéthane, nitropropane et nitrohexane. Il continue l'étude de cette réaction pour l'appliquer aux acides plus élevés dans la série.

M. GUERBET, étudiant l'action de l'alcool amylique de fermentation sur son dérivé sodé, montre que ces deux corps réagissent l'un sur l'autre à la température d'ébullition du mélange.

Il a pu isoler des produits de la réaction une grande quantité d'acide isovalérique, une quantité à peu près égale d'un alcool $C^{10}H^{22}O$ et un peu de l'acide correspondant $C^{10}H^{20}O^2$.

L'alcool est un liquide incolore, huileux, insoluble dans l'eau, bouillant à 210-211° (corr.). L'oxydation par la potasse ou par le mélange chromique le transforme dans l'acide $C^{10}H^{20}O^2$ mentionné plus haut.

Cet acide est un liquide huileux, ne se solidifiant pas à — 20°, bouillant à 164-165° sous 4^{mm},6 de pression.

Il donne des sels cristallisés de sodium, de calcium et de baryum.

M. Guerbet se propose d'étudier cette réaction sur d'autres alcools. Il pense qu'elle permettra peut-être la préparation d'alcools d'atonicité élevée encore inconnus.

M. H. LE CHATELIER a obtenu une série nouvelle des borates métalliques anhydres et cristallisés répondant à la formule $(11x^{20}O^3,MO)$. Le borate de lithine se prépare en fondant du carbo-

nate de lithine avec un excès d'acide borique, 6 molécules par exemple, et maintenant pendant une heure la masse entre 500 et 600° de façon à la dévitrifier. On reprend ensuite par l'eau pour dissoudre l'acide borique en excès et on recueille une poudre cristalline, formée de cristaux prismatiques à double réfraction énergique.

L'analyse a donné 9.85 0/0 de Li_2O au lieu de 9.7 qu'exige la formule $4\text{Bo}^2\text{O}^3, \text{Li}_2\text{O}$. On obtient plus facilement encore ces composés en fondant ensemble les proportions exactes d'acide borique et de carbonate de lithine; la cristallisation se produit alors sans recuit spécial, il suffit que le refroidissement ne soit pas trop brusque.

La soude et la potasse donnent des composés semblables; sans doute aussi, le plomb, et probablement, d'une façon générale, tous les oxydes dont les borates normaux sont très fusibles.

Le point de départ de ces recherches a été une observation faite par M. Grenet sur la dévitrification anormale des verres d'acide borique et de soude (*Bull. Soc. d'Encouragement*, t. 97, p. 2520; 11.98).

M. LABBÉ a continué l'étude de l'essence de lemon-grass. Le résidu, environ 7 à 8 0/0, bouillant à très haute température, a été reconnu comme formé d'un mélange d'éthers gras d'un alcool terpénique. Le mélange d'acides obtenu par saponification a été séparé au moyen de l'inégale solubilité des sels de baryum dans l'eau chaude. Il est formé, pour la majeure partie, d'acide laurique et d'une petite quantité d'acide caprylique.

M. A. COLLET a envoyé trois notes : 1° sur la méthyl-p.-chlorophénylcétone ; 2° sur la méthyl-p.-bromophénylcétone ; 3° action des dérivés p.-chloré et p.-bromé de la bromométhylphénylcétone sur l'aniline.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 25 NOVEMBRE 1898.

Présidence de M. CAUSSE.

M. le Président, après avoir remercié M. Seyewetz, pour sa brochure intitulée : *Le développement de l'image latente* (Gauthier-

Villars, éditeur, Paris) dont il fait don à la Société, annonce que, sur notre demande, la Société chimique de Paris est disposée à enregistrer gratuitement dans son *Bulletin* les extraits des procès-verbaux des séances de notre section de chimie, si les membres de cette section sont tous membres de la Société chimique de Paris. Il en est ainsi, du reste pour la section chimique de Nancy.

M. le Secrétaire est chargé de répondre à M. le Président de la Société chimique de Paris et de lui annoncer que les membres de notre section de chimie se trouvent dans les conditions requises pour que notre demande soit favorablement accueillie.

La parole est donnée ensuite à M. Seyewetz qui fait une communication sur une étude qu'il a faite, en commun avec MM. Lumière, sur *l'emploi des amines comme succédanés des alcalis dans les développeurs alcalins*. Il résulte de cette étude que les amines grasses se comportent d'une façon toute différente de l'ammoniaque lorsqu'on les introduit à la place des alcalis dans les développeurs dits alcalins.

Avec le révélateur à *l'hydroquinone*, c'est la triméthylamine qui, parmi les trois méthylamines, donne pratiquement les meilleurs résultats. On peut obtenir avec des proportions convenables de triméthylamine et d'hydroquinone un révélateur plus énergique qu'avec la potasse caustique, et dans aucun cas les clichés ne sont voilés.

Avec *l'acide pyrogallique*, les résultats sont plus intéressants encore qu'avec l'hydroquinone, car on n'a pu jusqu'ici introduire d'alcalis caustiques dans le révélateur à l'acide pyrogallique et l'emploi des amines grasses donne à ce développeur une énergie réductrice notablement plus grande que les carbonates alcalins. Parmi les trois méthylamines, c'est également la triméthylamine qui peut être le plus avantageusement utilisée.

Avec le *paramidophénol*, les résultats sont particulièrement remarquables, car jusqu'ici il n'a pas été possible dans ce révélateur de remplacer les alcalis par leurs divers succédanés, ceux-ci dissolvant à peine le paramidophénol. Il n'en est pas de même des amines grasses qui dissolvent parfaitement le paramidophénol, tandis que l'ammoniaque exerce sur cette substance une action dissolvante nulle. C'est encore, dans ce cas, la triméthylamine qui donne les meilleurs résultats. Les auteurs donnent la composition des meilleures formules des trois développeurs précédents associés aux amines grasses.

MM. Lumière et Seyewetz ont essayé l'action comparative des diverses amines grasses homologues des méthylamines : *éthyl*,

propyl, butyl, etc., amines. Ces corps se comportent à peu près comme les méthylamines, mais avec une énergie plus faible. Il en est de même des diamines grasses comme l'éthylène diamine.

Les amines grasses renfermant un groupement aromatique substitué telles que la *benzylamine* agissent d'une façon à peine sensible. Enfin les diverses *amines aromatiques* ont une action nulle et aucune d'elles ne peut jouer même le rôle d'alcali faible.

En résumé, les amines grasses seules peuvent être utilisées à la place des alcalis dans les développateurs, mais les auteurs font remarquer que, malgré leurs intéressantes propriétés, elles sont douées d'une odeur tellement désagréable qu'elles n'auront qu'un emploi pratique très limité.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 9 DÉCEMBRE 1898.

Présidence de M. LESBRE.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. le Président informe la Société que, sur l'avis de la préfecture, quelques modifications, purement de forme, devront être faites dans ses statuts actuellement soumis à l'approbation préfectorale. Il donne connaissance de ces modifications, que les membres présents approuvent à l'unanimité. La même formalité sera remplie dans la prochaine séance de la section d'agriculture.

La parole est alors à M. MARTZ qui expose un procédé de détermination rapide du titre des pepsines. Ce procédé repose sur l'emploi de l'albumine crue d'œuf de préférence aux autres matières albuminoïdes pour plusieurs raisons que l'auteur donne.

Voici comment on opère : on fait une solution de 2 gr. d'albumine d'œuf du commerce dans 100 cc. d'eau distillée, on ajoute 0^{gr}.80 d'acide chlorhydrique et on filtre. D'autre part on dissout dans 1 litre d'eau distillée 1 gramme de la pepsine amyliacée dont on cherche le titre. On place dans un ballon A, 20 cc. de solution d'albumine et 20 cc. de la solution de pepsine ; on prépare de même un ballon témoin B contenant 20 cc. de solution albumineuse et 20 cc. d'eau distillée. Les deux ballons sont maintenus 5 heures à la température de 40°. Au bout de ce temps on remplit deux tubes d'Esbach jusqu'au trait U avec les liquides des ballons A et

B; on ajoute jusqu'au trait R de la solution d'acide azotique au 1/5, on agite sans produire de mousse et on laisse reposer 12 heures.

On lit alors sur les deux tubes les quantités d'albumine. Pour connaître le titre de la pepsine, il suffit de retrancher A de B et multiplier le résultat par 2. Pour une pepsine extractive on dissout 0,5 ou 0,25 dans 1 litre d'eau.

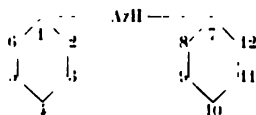
Ce procédé qui n'est qu'approximatif mais très rapide peut être appliqué à la recherche ou au dosage de la pepsine dans le suc gastrique.

La parole est donnée ensuite à M. JULLARD pour donner à la Société connaissance de ses derniers travaux sur la constitution chimique du jaune indien (synonymes : citronines, azoflavines, jaune acide, etc.).

Cette matière colorante, découverte simultanément en 1880 par MM. Charvolin et Knecht, est obtenue par nitration de l'orangé IV ou plus souvent de sa nitrosamine. Elle renferme deux sortes de substances, les unes insolubles dans l'eau, les autres solubles; les premières sont considérées elles-mêmes en général comme un mélange de nitrodiphénylamines, les secondes contiendraient les sels de sodium de divers acides nitrophénynylamidoazobenzènesulfoniques sans autre détermination du nombre des chromophores AzO^2 et de leur position dans le groupe de diphénylamine; pour en préciser mieux la constitution, M. P. Jullard a examiné d'abord le mode de formation des nitrodiphénylamines dans diverses conditions, il a trouvé cinq substances nouvelles, la nitrosoorthopara-dinitrodiphénylamine (2.10) (1), une dinitrodiphénylamine, une trinitrodiphénylamine (paradiortho 2.4.8), une tétranitro (triortho-para 2.4.6.8) et décrit des procédés commodes de préparation des nitrosomononitro (ortho et para) et des deux trinitro diphénylamines (2.4.8 et 2.4.10). Il fixe la constitution de la tétranitrodiphénylamine de Guerin et Wys qui est réellement symétrique, les groupes AzO^2 occupent les positions 2.4.8.10; en effet, les deux trinitro (2.4.8 et 2.4.10) à constitution bien définie donnent la même tétranitrodiphénylamine fus. à 192°, exactement 199-200° (J.).

Nitrosomononitrodiphénylamines (para et ortho). — Elles se forment en quantité théorique en ajoutant de l'acide nitrique (1 mol.)

1) Le schéma de la diphenylamine étant :



à la nitrosodiphénylamine (1 mol.) dissoute dans l'acide acétique; le dérivé para (80 0/0) se précipite à l'état cristallisé, le dérivé ortho (20 0/0) reste dans les eaux-mères mélangé à une certaine quantité de para; on l'isole par cristallisation dans l'alcool en beaux cristaux tabulaires blanc jaunâtre, fusibles à 100°; l'alcool absolu bouillant le transforme peu à peu en orthonitrodiphénylamine, belles tables d'un rouge orangé fusibles à 75°; l'élimination de l'acide nitreux est très rapide si on ajoute à l'alcool, avant de chauffer, quelques gouttes d'acide sulfurique concentré; elle a lieu avec la même facilité dans les autres nitrosamines, sauf pour la nitrosoparanitrodiphénylamine qui ne fournit pas un produit homogène.

Nitrosodinitrodiphénylamines. — On les prépare en ajoutant 2 molécules d'acide nitrique à la solution acétique de nitrosodiphénylamine (1 mol.); ou préférablement 1 molécule d'acide nitrique à 1 molécule de nitrosoparanitro ou de nitrosoorthonitrodiphénylamine dissoute ou en suspension dans l'acide acétique. Dans ces derniers cas, la nitroso para se transforme en nitroso *o. p.* 2.10 et *p. p.* 4.10 dinitrodiphénylamine. La nitrosoortho donne de la nitrosoorthoparadinitro et une nitrosodinitrodiphénylamine; on les traite par l'alcool méthylique pour les séparer; la première, inconnue jusqu'à présent à l'état pur, est en petits cristaux blancs, fondant en tube capillaire vers 150-160° en se décomposant; dénitrosée à l'ébullition par l'alcool sulfurique, elle donne en quelques minutes l'*o. p.* dinitrodiphénylamine de Witt et de Nietzki en fines aiguilles rouges fusibles à 217-219°. L'autre, en cristaux incolores, fond aussi en se décomposant vers 150°; dénitrosée, elle fournit une dinitrodiphénylamine qui, cristallisée dans l'alcool, se présente sous la forme de belles paillettes orangées, fusibles vers 157-159° et après purifications répétées à 166-167°; elle est probablement identique à celle obtenue par Sterner (*Berichte*, 1898, p. 2523) et qu'il a prise pour la dinitrodiphénylamine de Geman 2.4 fusible à 156-157°. Dans ce corps un groupe AzO^2 est en ortho, la position de l'autre qui est à déterminer est probablement en ortho dans l'autre noyau benzénique.

Particulièrement intéressante est l'action de l'acide nitrique dilué dans l'acide acétique cristallisable (sol. à 20 0/0) sur les nitrodiphénylamines proprement dites. A froid il transforme :

1. La paranitrodiphénylamine en orthoparadinitro (2.10), fusible à 217-219° et en paradinitro (4.10) de Witt fusible à 216° et en une substance fusible à une haute température, cristallisant dans

l'aniline en belles paillettes rouges; c'est sans doute un produit de condensation.

2° La *p. p.* dinitro en trinitro (2.4.10) identique à celle obtenue avec la paranitraniline et le bromodinitrobenzène (1.2.4). D'après Austen qui n'a obtenu qu'un produit impur, elle fond à 181° et serait très soluble dans l'acide acétique; en réalité elle est peu soluble dans ce dissolvant, elle fond à 188-189° et cristallise de sa solution alcoolique bouillante en longues aiguilles jaunes très déliées et en gros cristaux, par évaporation lente de sa solution dans le toluène.

3° La dinitro asymétrique (2.4) en un mélange de trinitro (2.4.10) et (2.4.8).

4° La dinitro (2.10), fusible à 217-219°, surtout en trinitro (2.4.8); en outre, deux autres produits nitrés prennent naissance, l'un fusible vers 135° qui rappelle la trinitro obtenue par Allen et Norton, et l'autre fusible vers 165° de constitution encore inconnue. La trinitro (2.4.8) cristallise dans l'alcool en petits prismes à base carrée fusibles à 183-184°,5, peu solubles dans l'alcool et l'acide acétique. Sa constitution se déduit de cette observation que les deux dinitro (2.4) et (2.10) ne peuvent donner que deux trinitro semblables, on l'obtient du reste aussi au moyen du *a.-bromo.m.-dinitrobenzène* (1.2.4) et de l'orthonitraniline.

5° La trinitro (2.4.6) pikrylaniline passe à l'état de tétranitro (2.4.6.10), pikryl-*p.-nitraniline* fusible à 216° et tétranitro (2.4.6.8) pikrylorthonitraniline fusible à 232-234°; on obtient la même substance par synthèse au moyen de l'orthonitraniline et du chlorure de pikryle ce qui en démontre la constitution.

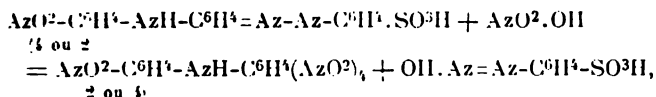
A chaud, l'acide nitrique à 20 0/0 transforme : 1° les dinitro (*p. p.* ou 4.10), *o. p.* ou 2.10), (*o. p.* 2.4) ainsi que les trinitro (2.4.10) et (2.4.8) en tétranitro (2.4.8.10). La réaction est lente et si les substances sont pures, elle est singulièrement facilitée par la présence de l'acide nitreux ou d'une petite quantité de nitro-sodiphénylamine. Fait à noter aussi, l'acide nitrique à 20 0/0 transforme en quelques semaines, à froid, les nitroso dinitro-diphénylamines en tétranitro « tandis que les dinitro » ne passent seulement qu'à l'état de trinitro.

2° Il réagit sur la dinitro phényl *m.-nitraniline* (2.4.9); les corps obtenus sont encore à l'étude.

On voit par ces expériences de nitration que le groupe AzO_2 tend toujours à occuper la position ortho ou para par rapport à AzH de la diphénylamine et à passer dans le noyau où ne se trouve

pas AzO^2 . Ces remarques ont trouvé leur application dans les recherches sur le jaune indien proprement dit.

Jaune indien, partie insoluble. — Si le couleur est fabriquée en traitant par l'acide nitrique pur l'orangé IV à l'état d'acide $\text{C}^6\text{H}^3\text{AzHC}^6\text{H}^4\text{Az} = \text{AzC}^6\text{H}^4\text{SO}^3\text{H}$ la partie insoluble dans l'eau qu'on trouve en quantité plus ou moins grande ne renferme jamais de mononitrodiphénylaminés mais surtout des dinitrodiphénylaminés (*p. p.* ou 1.10) et (*o. p.* 2.10) qui ont pris naissance aux dépens des acides para et orthonitrophénylamidoazobenzènesulfoniques primitivement formés et solubles dans l'eau d'après l'équation :



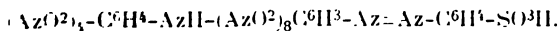
on caractérise le diazoïque régénéré en le combinant avec le β -naphтол en solution alcaline; il se forme de l'orangé II, matière colorante caractéristique. La présence de traces de Az^2O^3 est nécessaire pour amorcer la nitration.

Si l'on prépare le jaune indien au moyen de la nitrosamine $\text{C}^6\text{H}^3\text{AzAzO} - \text{C}^6\text{H}^4\text{Az} - \text{AzC}^6\text{H}^4\text{SO}^3\text{Aza}$, il se forme d'abord les mêmes substances, mais nitrosées et à l'état de sel de sodium qui, par une action ultérieure de l'acide nitrique, se dédoublent en partie en nitro-sodinitrodiphénylaminés et diazoïque.

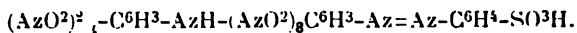
Dans l'analyse immédiate de la partie insoluble du jaune indien, on peut trouver des dinitrodiphénylaminés (*o. p.* et *p. p.*) ainsi que leurs nitrosamines; en moindre proportion, les trinitro (2.4.10) et 2.4.8 et plus rarement de la tétra (2.4.8.10).

Partie soluble dans l'eau du jaune indien. — On vient de voir que l'orangé IV soumis à l'action modérée de l'acide nitrique donne d'abord des dérivés mononitrés solubles dans l'eau. Si l'on prolonge la durée de la réaction en faisant intervenir une quantité plus forte d'acide nitrique, il se forme indépendamment des dinitrodiphénylaminés insolubles des dérivés nitrés de l'acide phénylamidoazobenzènesulfonique, solubles dans l'eau.

Ceux-ci diffèrent de l'acide dinitrophénylamidoazobenzènesulfonique 2 $\text{AzO}^2_{1/2} - \text{C}^6\text{H}^3 - \text{AzH} - \text{C}^6\text{H}^4\text{Az} - \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^3 - \text{SO}^3\text{H}$, obtenu en traitant par le bromodinitrobenzène (1.2.4) l'amidoazobenzènesulfonate de sodium et comme ils donnent en dernière nitration surtout de la tétranitrodiphénylamine symétrique fusible à 199° , ils sont sûrement constitués en majeure partie par l'acide dinitroazobenzènesulfonique :

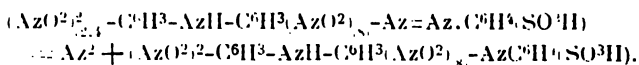


Un dérivé trinitro se forme plus difficilement; isolé, il aura certainement la constitution suivante :



La nitrosamine de l'orangé IV absorbe aisément une ou deux molécules d'acide nitrique, il se forme dans le premier cas deux dérivés nitrosomononitrés (*o.* et *p.*) dont le groupe AzO est assez stable, puis des dérivés dinitrés (*o. p.*) (1.8) qui perdent aisément par l'ébullition dans l'eau le groupe AzO. On peut arriver ainsi définitivement au même produit qu'avec l'orangé IV lui-même; l'existence de nitroso trinitro (2.4.8) paraît peu probable. On voit que l'étude de la partie soluble du jaune indien obtenue avec la nitrosamine de l'orangé IV demande encore à être approfondie; il reste en particulier à rechercher si le groupe nitroso AzO n'est pas susceptible d'émigrer dans l'un des noyaux benzéniques du groupe diphenylamine. Les faits suivants rendent possible cette hypothèse. Si l'on dirige un courant d'anhydride nitreux Az²O³ dans de l'orangé IV acide en suspension dans l'eau, il se forme peu à peu de la nitrosamine C⁶H³Az(AzO)-C⁶H⁴-Az=Az-C⁶H⁴-SO³H. La solution aqueuse de ce corps est incolore et donne avec la soude caustique un sel de soude blanc cristallisé caractéristique. Abandonnée à elle-même quelque temps elle prend une coloration brune et ne donne plus de précipité avec la soude; et même en traitant par Az²O³ l'orangé IV acide en suspension dans l'acide acétique cristallisable, il ne se forme pas de nitrosamine proprement dite et l'introduction de AzO dans le groupe benzénique est immédiate.

Enfin, si l'on nitre à froid l'orangé IV acide par 3 molécules d'acide nitrique en solution acétique à 20 0/0 et que l'on chauffe ensuite à 100°, il se dégage un gaz qui, recueilli sur la cuve à potasse caustique, manifeste les propriétés de l'azote. La quantité obtenue est égale sensiblement à celle que donneraient les deux (Az=Az) du groupe chromophore. Le produit de la réaction est pourtant en grande partie soluble dans l'eau. Il est probable, ce qui serait très intéressant à voir confirmer, que le dérivé di ou trinitré formé d'abord se scinde en deux Az et en un acide di ou trinitro phényldiphenylaminesulfonique; le dernier donnerait :



Ce serait un dérivé trinitré et monosulfonique de la phényldiphenylamine C⁶H³-AzH-C⁶H³-C⁶H⁵. Les orangés obtenus avec la

méthylidiphénylamine et le jaune métanil fournissent aussi des couleurs analogues au jaune indien. M. Juillard poursuit ses recherches dont il se propose de publier les plus complets résultats dans le *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 9. — Sur la réductibilité des oxydes métalliques ; par M. Henri HÉLIER.

Dans une des dernières séances de la Société chimique, MM. Wyrouboff et Verneuil ont montré que les oxydes des terres rares se polymérisent avec une grande facilité et ont appelé l'attention sur ce fait que beaucoup d'oxydes des métaux ordinaires se comportent de la même façon donnant des polymères de formule générale R^mO^{2m} qui, bien loin de présenter q fois la basicité de l'oxyde R^mO , sont souvent neutres ou même acides. Je partage à ce sujet absolument leur manière de voir. C'est ainsi que l'oxyde de fer Fe_2O_3 qui n'a pas été chauffé au-dessus de 450° , est basique, puisqu'il donne du sulfate ferrique en se dissolvant dans l'acide sulfurique, tandis que, chauffé au-dessus du rouge sombre, il est devenu neutre en se polymérisant. Il ne se dissout plus dans l'acide sulfurique. Sa formule devrait être écrite $(Fe_2O_3)_n$.

Bien souvent il arrive que des réactions impossibles avec la molécule polymérisée, sont possibles, dans les mêmes conditions, avec la molécule simple.

Chauffons, par exemple, de la litharge à la température de 350° dans un courant d'hydrogène. Le corps solide brunit et perd de l'oxygène, mais la réduction n'est jamais complète. A mesure que l'on élève la température, la perte en oxygène devient de plus en plus grande, et cela d'une façon continue, ce qui me paraît par parenthèse rendre bien peu probable l'existence d'un sous-oxyde.

Si, au lieu de l'oxyde, nous nous adressons à un composé neutre, le carbonate, la réduction par l'hydrogène est alors des plus faciles et, des la température de 325° , elle est totale.

De là je crois qu'on peut tirer trois conclusions :

1° Que la litharge est un polymère de formule $(PbO)_n$ qui, réduite par l'hydrogène, se décomposerait successivement en Pb , PbO $n-1$, puis $2Pb$, $(PbO)_n-2$, etc ;

2° Qu'il faut chercher le type simple PbO dans les seuls sels neutres, tels que le carbonate;

3° Que la réduction de l'oxyde simple PbO se fait infiniment plus facilement que la réduction de la molécule polymérisée.

Si maintenant, de ces quelques expériences sur l'oxyde de plomb, nous pouvions nous élever à des considérations plus générales, nous dirions ceci :

La réduction des oxydes métalliques doit toujours être traitée comme plus facile à partir des sels neutres.

Et cela vient corroborer les résultats de l'expérience. On sait, en effet, qu'en métallurgie on fait toujours réagir le charbon sur des mélanges neutres obtenus en ajoutant de la silice au minerai basique ou du carbonate de chaux au minerai acide, mélanges neutres, qui, sous l'influence de la température, donnent naissance à des composés neutres.

N° 10. — Sur un nouvel hydrate d'oxyde salin de chrome; par M. G. BAUGÉ.

Les différents carbonates doubles de protoxyde de chrome, dont nous avons décrit antérieurement les préparations et les propriétés (1), nous ont tous donné avec l'eau à l'ébullition, la même réaction. Tous ces carbonates, traités à l'abri de l'air par l'eau bouillante, fournissent en effet, un oxyde de chrome hydraté, que l'analyse nous a démontré être un oxyde salin renfermant 3 molécules d'eau.

Peligot (2) avait déjà indiqué l'existence d'un hydrate d'oxyde salin renfermant 1 molécule d'eau.

L'hydrate obtenu est donc différent de celui qui a été décrit par Peligot; nous avons pensé qu'il était intéressant de faire connaître sa préparation et ses propriétés.

Préparation. — Nous avons utilisé l'appareil qui nous a servi à préparer le sel double de sodium (3), en remplaçant toutefois le flacon tubulé par un ballon fermé par un bouchon, livrant passage à deux tubes pouvant y glisser à frottement doux et courbés à angle droit. L'appareil étant traversé par un courant d'acide carbonique bien privé d'oxygène, on introduit dans le ballon une certaine quantité

1) *Comptes rendus*, t. 122, p. 471; t. 125, p. 1177; t. 126, p. 1566.

2) *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 12, p. 533.

3) *Loc. cit.*

d'un des sels doubles de protoxyde de chrome (1), puis on fait arriver sur le produit, au moyen des tubes abducteurs, de l'eau bouillante et l'on continue l'ébullition une demi-heure environ. Dès l'arrivée de l'eau, le sel se décompose en perdant de l'acide carbonique et de l'hydrogène; pour terminer rapidement la réaction, il est cependant utile de porter à l'ébullition, comme il est indiqué ci-dessus. On fait ensuite passer le mélange, en agitant, dans le tube filtrant qui termine l'appareil; puis, s'aidant de la trompe à vide, on lave le produit à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le chlorure de baryum.

On obtient ainsi un corps rouge brique quel'on dessèche à 100° dans le tube même. Durant cette dessiccation, on s'aperçoit que le corps change de couleur et devient jaune brun en perdant de l'eau. Cette transformation se fait progressivement dans le sens de l'arrivée du courant gazeux, et la surface de séparation des deux couches est assez nette.

Si l'on arrête l'opération avant que cette transformation soit complète, on peut, après refroidissement, prélever au voisinage immédiat de la surface de séparation, des échantillons du corps rouge brique (2).

Des analyses effectuées sur des prises d'essai provenant de plusieurs expériences nous autorisent à croire que ce corps rouge brique, instable, est un hydrate de l'oxyde salin à 4 molécules d'eau.

Hydrate jaune brun. — Ce corps peut être obtenu plus rapidement en fermant l'une des extrémités du tube contenant le corps rouge brique, le plaçant dans l'eau bouillante et faisant le vide par l'autre extrémité jusqu'à ce que le corps ne perde plus d'eau.

Propriétés. — Cet hydrate ne peut être confondu avec le précédent. En effet, si on le met en présence d'eau bouillie, au sein d'une atmosphère inerte, il reste jaune brun. — De plus, il ne reprend pas, même après plusieurs mois, l'eau d'hydratation qu'il a perdue.

Il se présente sous la forme d'une poudre jaune brun, de densité 3.49. Chauffé dans le vide, dans un courant de vapeur d'eau, de gaz chlorhydrique ou de gaz inerte, il donne, vers 250° sans

1. Celui qui nous a donné les meilleurs résultats est le sel double de potassium. On peut opérer sans passer au préalable par le sel double; il suffit de faire arriver dans le ballon les matières nécessaires à la préparation de ce sel.

2. Nous avons essayé d'effectuer cette dessiccation à basse température et avons obtenu ainsi le corps jaune brun.

incandescence, du sesquioxyde de chrome avec départ d'hydrogène.

Le chlore l'attaque au rouge sombre avec dégagement de vapeur d'eau, de chlorure de chromyle et de gaz chlorhydrique; c'est là une réaction de l'ordre de celle qui a déjà été indiquée par M. H. Moissan (1).

Assez stable à l'air quand il est sec, il s'oxyde rapidement en présence de l'eau. Cette oxydation est d'autant plus vive que le composé est plus récemment préparé. Chauffé à l'air, il donne de suite, sans incandescence, du sesquioxyde de chrome.

L'hydrogène sulfuré le transforme avant le rouge sombre, en un sulfure cristallisé.

C'est un réducteur énergique. Mis au contact d'acide sulfurique étendu, il le réduit vers $+40^{\circ}$. Cette réduction peut aller jusqu'à la formation d'hydrogène sulfuré, si l'oxyde est ajouté en quantité suffisante.

Traité à chaud par l'acide chlorhydrique concentré, il fournit un mélange de chlorure chromeux et de chlorure chromique. La formation du sel chromeux peut être mise en évidence de la façon suivante : on place dans un tube traversé par un courant d'acide carbonique, du sesquichlorure de chrome anhydre et de l'acide chlorhydrique concentré, puis on fait bouillir; il n'y a pas solution. Si l'on ajoute alors une petite quantité d'oxyde salin, le sesquichlorure entre rapidement en solution. On sait que cette solubilité est caractéristique des sels de protoxyde de chrome. Toutes les tentatives faites en vue de le déshydrater complètement sans le décomposer ou d'obtenir l'hydrate de Peligot ne nous ont donné aucun résultat.

Analyse. — Nous avons utilisé le procédé ainsi décrit par Peligot (2).

On pèse l'eau qu'abandonne un poids connu de l'oxyde, lorsqu'on le chauffe dans un courant d'acide carbonique sec; on pèse également le résidu et on mesure le volume d'hydrogène qui provient de l'eau décomposée par suite de l'oxydation du protoxyde. Cette méthode analytique donne dans une seule opération tous les éléments du calcul. L'hydrogène fait connaître, d'une part, le poids d'oxygène nécessaire pour faire passer l'oxyde analysé à l'état de sesquioxyde; d'autre part, la quantité d'eau qui lui correspond et qui, ajoutée à celle que l'on a recueillie dans le tube, donne toute

(1) *Comptes rendus*, t. 90, p. 1357.

(2) *Loc. cit.*

celle qui constitue l'hydrate et qui, soustraite du poids de la matière employée, donne le poids de l'oxyde anhydre.

La pesée du sesquioxyde formé contrôle les résultats précédents.

Cette méthode nous a donné les résultats suivants ramenés à 100 parties :

	H ² O recueillie et pesée.	Hydrogène ramené à 0° et 760 ^{mm} .	Résidu calculé en chrome.
I.....	16.55	4075,7 ^{cc}	56.65
II.....	16.08	4063,4	57.19
III.....	16.32	4057,7	56.42
Théorie.....	16.42	4064,5	56.93

Le composé rouge brique nous a fourni les quantités d'eau suivantes :

I.	II.	III.	Théorie.
21.96	22.07	21.12	21.57

En résumé, l'oxyde salin de chrome est susceptible de plusieurs états d'hydratation :

1° $\text{CrCr}^3\text{O}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$, obtenu par Peligot;

2° $\text{CrCr}^3\text{O}^4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, que nous avons pu nettement déterminer.

3° Un hydrate rouge brique instable, que les analyses que nous en avons faites nous autorisent à considérer comme renfermant 1 molécule d'eau.

(Travail fait au laboratoire des hautes-études de M. Moissan, à l'Ecole supérieure de pharmacie.)

N° 11. — Sur un nouvel acide antimonique soluble et ses antimoniates; par M. J. B. SENDERENS.

PREMIÈRE PARTIE

I. *Action de l'acide azotique sur le trichlorure d'antimoine solide.* — Dans un verre à pied on introduit du trichlorure d'antimoine cristallin avec une ou deux fois son volume d'acide azotique marquant 40°B. Le sel remué avec un agitateur se dissout peu à peu en même temps que la solution prend une couleur de plus en plus rouge. Bientôt la liqueur entre en effervescence en dégageant des torrents de vapeurs rutilantes. Lorsque ce dégagement a cessé il reste un liquide rouge, assez épais et parfaitement limpide.

Avec l'acide azotique précédent étendu de son volume d'eau, la réaction est à peu près instantanée et tellement vive que le trichlorure d'antimoine peut être projeté hors du verre. Il se dépose, dans ce cas, une masse blanche, qui devient très abondante lorsque

l'eau ajoutée est égale à deux ou trois fois le volume de l'acide. L'acide marquant 40°B produit lui-même ce dépôt lorsqu'il est employé en trop grand excès; il disparaît par le simple chauffage.

II. *Hydrate antimonique* $\text{Sb}^2\text{O}^5 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Le liquide rouge dont il vient d'être question, abandonné dans une capsule au contact de l'air en absorbe l'humidité et il se forme un dépôt de matière blanche, amorphe, qui envahit à la longue toute la capsule. On obtient instantanément le même dépôt en précipitant par l'eau le liquide rouge, et c'est le procédé de préparation que j'ai définitivement adopté.

Cette matière blanche jetée sur un filtre et soigneusement lavée à l'eau froide a été séchée à l'air libre, à l'état de poudre très fine, jusqu'à constance des pesées faites à huit jours d'intervalle. Une pareille dessiccation n'a pas exigé moins de trois mois, la température s'étant maintenue entre 15 et 20°. La matière blanche ainsi desséchée répondait à la formule $\text{Sb}^2\text{O}^5 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, comme il résulte de sa composition centésimale.

	Calculé.	Trouvé.	
Antimoine	56.074	55.857	56.190
Eau	25.235	25.534	25.212
Oxygène	18.691	18.609	18.598

Cet hydrate antimonique maintenu trois semaines en présence de l'acide sulfurique perd 3 mol. d'eau et devient $\text{Sb}^2\text{O}^5 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

	Calculé.	Trouvé.	
Antimoine	64.171	64.408	64.190
Eau	14.439	14.256	14.398
Oxygène	21.390	12.336	21.412

Ce serait l'acide ortho-antimonique SbO^3H^3 , correspondant à l'acide ortho-phosphorique PO^3H^3 . Nous verrons que la composition des antimoniates concorde avec cette interprétation.

La perte en eau de $\text{Sb}^2\text{O}^5 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ est très faible à 100° et même à 120°. Il faut se rapprocher de 200° pour lui enlever une molécule d'eau et obtenir le composé $\text{Sb}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Sb}^2\text{O}^7\text{H}^4$ qui rappelle l'acide pyrophosphorique $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4$. On obtient l'hydrate méta-antimonique $\text{Sb}^2\text{O}^5\text{H}^2\text{O}$ au voisinage de 300°; celui-ci passe à l'état anhydre vers 400° et l'on a Sb^2O^5 , poudre jaune citron à froid, qui prend une couleur plus foncée quand on la chauffe. Il faut maintenir longtemps au rouge sombre Sb^2O^5 pour déterminer le départ d'un atome d'oxygène et arriver au peroxyde d'antimoine Sb^2O^4 , jaune serin à chaud et devenant blanc par le refroidissement.

Dans la réaction qui fournit l'hydrate $\text{Sb}^2\text{O}^3.6\text{H}^2\text{O}$, on peut admettre que le trichlorure d'antimoine s'oxyde aux dépens de l'acide azotique pour donner un oxychlorure antimonique, lequel, au contact de l'eau, se transforme en hydrate antimonique.

Préparé comme il vient d'être dit, l'hydrate antimonique $\text{Sb}^2\text{O}^3.6\text{H}^2\text{O}$ diffère de l'hydrate $\text{Sb}^2\text{O}^3.5\text{H}^2\text{O}$ obtenu par Fremy, [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. 23, p. 404] en précipitant par l'acide azotique la solution aqueuse d'antimoniate de potassium et qui, longuement séché à l'air, correspondrait d'après Geuther à la formule $\text{Sb}^2\text{O}^3.3\text{H}^2\text{O}$. (*Bull. Soc. chim.*, t. 17, p. 207). Il diffère également de l'hydrate qui se précipite lorsqu'on décompose par l'eau le perchlorure d'antimoine et qui aurait pour formule $\text{Sb}^2\text{O}^3.4\text{H}^2\text{O}$, d'après Fremy (*loc. cit.*) formule qui a été retrouvée par Daubrawa [*Bull. Soc. chim.* (2), t. 29, p. 118] et par MM. Bleistein et Bläse (*D. ch. G.*, t. 22, p. 530). Nous verrons que ce dernier hydrate se forme par une déshydratation de celui que je viens de décrire.

III. *Acide antimonique soluble.* — Mis au contact de l'eau après sa dessiccation à l'air, l'hydrate antimonique $\text{Sb}^2\text{O}^3.6\text{H}^2\text{O}$ s'y dissout à peine. Le tournesol est rougi et la phtaléine décolorée par cette dissolution, mais l'acidité par litre ne dépasse point quelques centigrammes de KOH.

Il n'en est plus de même lorsqu'on introduit dans l'eau l'hydrate récemment précipité. Celui-ci, en effet, se dissout même à froid en proportion notable, à la condition toutefois de le débarrasser par des lavages à l'eau froide de toute trace d'acide minéral qui empêcherait sa dissolution. Dans mes expériences, je lavais le précipité jusqu'au moment où il commençait à se dissoudre, ce qui était marqué par le trouble opalin qui se produisait dans les eaux de lavage.

Dans ces conditions la solubilité dans l'eau de l'hydrate antimonique a atteint, à la température ordinaire, une valeur voisine de 22 gr. de Sb^2O^3 par litre. Cette dissolution à froid se fait lentement et exige quelques heures pour être complète.

Une circonstance assez singulière, c'est qu'une pareille solution d'abord parfaitement limpide, se trouble en moins de 24 heures, soit à la lumière, soit à l'obscurité et donne un précipité qui augmente graduellement. C'est ainsi qu'au bout de trois semaines, le liquide ne renfermait plus que 3 gr. de Sb^2O^3 au lieu de 22 gr. qui s'y trouvaient au début. Le reste s'était déposé au fond du flacon.

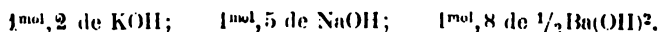
Mais si on prend des solutions d'hydrate antimonique plus diluées

ne contenant pas au delà de 8 à 10 gr. de Sb^2O^3 par litre, il ne se forme plus de dépôt. C'est à peine si la liqueur se trouble légèrement ou prend un aspect opalescent qui lui enlève un peu de sa transparence.

Ainsi à ce degré de dilution la solubilité de l'hydrate antimonique se maintient; mais il suffit de quelques gouttes d'un acide minéral pour en provoquer la précipitation. Au contraire, l'acide acétique n'y produit aucun trouble.

La dissolution dans l'eau de l'hydrate antimonique récemment précipité s'opère beaucoup plus rapidement à chaud. Entre 60 et 70°, un litre d'eau dissout en quelques instants une quantité d'hydrate correspondant à près de 20 gr. de Sb^2O^3 par litre. Il ne paraît pas cependant que le coefficient de solubilité augmente avec la température. Si l'on dépasse, même assez faiblement, cette proportion d'hydrate, la liqueur reste trouble. Bien plus, en continuant à chauffer, l'hydrate antimonique déjà dissous se précipite et la liqueur se trouble de plus en plus, par suite de la proportion croissante de ce dépôt, alors même que l'on renouvelle à chaque instant l'eau qui s'évapore. Au contraire, si la quantité d'hydrate antimonique ne dépasse pas celle que l'eau est capable de dissoudre, la liqueur reste limpide, même à l'ébullition, en prenant soin de maintenir le liquide au même niveau. Si l'on néglige cette précaution, l'hydrate antimonique se précipite à mesure que l'eau s'évapore, et en proportion beaucoup plus grande que celle qui correspondrait à l'eau disparue. C'est ainsi que, pour une solution renfermant 18 gr. de Sb^2O^3 par litre, il ne restait plus dans le liquide réduit au tiers par évaporation que des traces de matière, au lieu de 6 gr. de Sb^2O^3 qu'il aurait dû encore contenir.

La solution d'hydrate antimonique a des réactions acides; elle rougit le tournesol et l'héliantine; elle décolore la phthaléine rougie par une base. Lorsqu'on emploie ces indicateurs colorés pour le dosage acidimétrique de la solution, on constate que le virage est incertain pour les deux premiers de même que pour le bleu C1B. Il est, au contraire très net avec la phthaléine, ce qui m'a permis de déterminer, avec des liqueurs titrées de potasse, de soude et de baryte, le point de saturation des solutions d'acide antimonique assez étendues pour se maintenir limpides ou du moins pour ne pas donner de dépôt appréciable. En comparant les résultats obtenus dans ces essais avec les nombres fournis par la pesée directe de l'acide, j'ai trouvé que pour être neutralisée vis-à-vis de la phthaléine, une molécule de Sb^2O^3 exigeait :



Ainsi, d'après les indications de la phtaléine, l'hydrate antimonique donnerait avec la potasse un composé qui s'écarte un peu de l'antimoniate acide $\text{Sb}^2\text{O}^6\text{HK}$, tandis qu'avec la baryte on se rapproche de l'antimoniate neutre $\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Ba}$. Avec la soude on aurait un sel intermédiaire.

Ces résultats peuvent s'expliquer par une dissociation de l'antimoniate acide préalablement formé, en antimoniate neutre et acide antimonique libre, dissociation plus marquée avec la soude qu'avec la potasse, et qui est à peu près complète avec la baryte. A l'appui de cette explication on constate que tandis que la potasse ne donne pas de précipité avec l'acide antimonique, alors même que l'on dépasse notablement 2KOH , la soude, au contraire, détermine déjà vers la fin de la première molécule un précipité qui devient de plus en plus abondant au fur et à mesure que l'on ajoute la seconde. Avec la baryte le précipité se forme dès le début. Ces différents précipités sont précisément des antimoniates neutres de la forme $\text{Sb}^2\text{O}^6\text{M}^2$.

L'acide antimonique se comporterait donc ici comme un acide bibasique de la forme $\text{Sb}^2\text{O}^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, dont les sels acides seraient

$\text{Sb}^2\text{O}^4 \begin{smallmatrix} \text{OM} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$; et les sels neutres, $\text{Sb}^2\text{O}^4 \begin{smallmatrix} \text{OM} \\ \text{OM} \end{smallmatrix}$. Toutefois l'étude des antimoniates neutres semble plutôt les rattacher à l'acide $\text{Sb}^2\text{O}^5\text{H}^2\text{O}$ ou SbO_2OH^3 , que l'on obtient, ainsi que nous l'avons vu, lorsqu'on sèche l'hydrate en présence de l'acide sulfurique.

L'acide antimonique se trouve en dissolution dans l'eau sous la forme d'un hydrate $\text{Sb}^2\text{O}^5n\text{H}^2\text{O}$ dans lequel n doit être supérieur à 6, puisque $\text{Sb}^2\text{O}^56\text{H}^2\text{O}$ est insoluble et que nous allons voir que lorsqu'il se précipite de sa solution, l'acide antimonique se déshydrate et fournit un composé qui, séché à l'air, a comme formule $\text{Sb}^2\text{O}^54\text{H}^2\text{O}$.

IV. *Hydrate antimonique* $\text{Sb}^2\text{O}^54\text{H}^2\text{O}$. — Il a été dit qu'il se formait un dépôt blanc, soit spontanément, à froid comme à chaud, dans les solutions trop concentrées d'hydrate antimonique, soit par l'évaporation de ces dissolutions qui provoque une précipitation bien supérieure à celle qui correspondrait à l'eau évaporée. J'ai vérifié par des expériences directes que ce dépôt était insoluble dans l'eau. Séché 3 mois à l'air libre, jusqu'à constance des pesées, il répond à la formule $\text{Sb}^2\text{O}^54\text{H}^2\text{O}$

	Calculé.	Trouvé.
Antimoine	61.225	61.438
Eau	18.367	18.127
Oxygène.....	20.408	20.435

Cet hydrate antimonique serait donc celui qui a été décrit par Fremy (*Ann. Chim. Phys.* (3), t. 23, p. 404) et retrouvé par Daubrawa (*Bull. Soc. chim.* (2), t. 29, p. 118), et par MM. Beilstein et Bläse (*D. ch. G.*, t. 22, p. 530). — Comme le disent ces auteurs il perd une molécule d'eau en présence de l'acide sulfurique et devient $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$. D'après Daubrawa, ce dernier hydrate deviendrait $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$ à 100° ; $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$ à 200° ; Sb^2O^3 à 275° . Enfin, d'après Geuther (*Bull. Soc. chim.*, t. 17, p. 207), l'anhydride Sb^2O^3 se convertit en Sb^2O^4 à 300° . Mes observations ne s'accordent pas avec ces résultats. L'hydrate antimonique $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$ qui provient de la dessiccation de $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{H}^4\text{O}$ se comporte à la chaleur comme l'hydrate de même formule qui provient de $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{H}^3\text{O}$; c'est-à-dire que la perte en eau de $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{H}^3\text{O}$ est très faible à 100° et même à 120° . Ce n'est qu'au voisinage de 200° que l'on obtient $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$ qui devient $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$ vers 300° , et celui-ci ne passe à l'état anhydre que vers 400° . Quant à Sb^2O^3 , il faut le chauffer longtemps au rouge sombre pour obtenir Sb^2O^4 . Ces résultats s'accordent avec les expériences récentes de M. Baubigny (*C. R.* t. 124, p. 499). M. Baubigny a, en effet, constaté qu'à la température de 357° , l'hydrate antimonique préparé au moyen du perchlorure retient opiniâtement un peu de la dernière molécule d'eau, même après 31 heures de chauffe. Ce n'est qu'à 440° que la décomposition de Sb^2O^3 commence, et encore elle est extrêmement lente puisqu'au rouge naissant, entre 550 et 600° , après 1 heure 1/2, elle est loin d'être complète.

V. *Hydrates antimoniques intermédiaires.* — Entre ces deux hydrates bien définis, $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$ et $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{H}^4\text{O}$, on conçoit qu'il puisse exister des hydrates qui soient un mélange de l'un et de l'autre, et qui, mis au contact de l'eau après leur précipitation, se dissolvent partiellement en laissant un résidu insoluble.

On obtient des hydrates de cette composition intermédiaire en soumettant aux traitements suivants le liquide rouge provenant de l'action de l'acide azotique sur le trichlorure d'antimoine.

1° On évapore à siccité au bain de sable ce liquide rouge jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides. On pulvérise le résidu et on le reprend par l'eau froide. On a ainsi une pâte blanche qui après lavage à l'eau froide et dessiccation à l'air, a une composition voisine de $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{H}^3\text{O}$.

2° Le liquide rouge est chauffé dans un ballon à long col, au bain de sable et à une douce chaleur. Il se dégage des vapeurs rutilantes en même temps qu'il se dépose un précipité blanc qui augmente à mesure que les vapeurs nitreuses diminuent. Ce préci-

pité, lavé sur un filtre, d'abord à l'acide azotique puis à l'eau froide, et enfin séché à l'air a comme formule $\text{Sb}^2\text{O}^5\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$.

VI. *Conclusions.* — En suivant le procédé de préparation indiqué au début de ce travail, c'est-à-dire en précipitant par l'eau le liquide rouge provenant de l'action de l'acide azotique sur le trichlorure d'antimoine, on obtient :

1° Un acide antimonique de la formule $\text{Sb}^2\text{O}^5n\text{H}^2\text{O}$ soluble dans l'eau.

2° Un hydrate, $\text{Sb}^2\text{O}^56\text{H}^2\text{O}$ qui provient de la dessiccation à l'air libre de l'acide précédent.

3° L'hydrate $\text{Sb}^2\text{O}^53\text{H}^2\text{O}$ qui résulte de la dessiccation de ce dernier en présence de l'acide sulfurique.

4° Enfin, l'hydrate $\text{Sb}^2\text{O}^53\text{H}^2\text{O}$ devient $\text{Sb}^2\text{O}^52\text{H}^2\text{O}$ au voisinage de 200°; $\text{Sb}^2\text{O}^5\text{H}^2\text{O}$ vers 300°; Sb^2O^5 vers 400°, et ce dernier se transforme en Sb^2O^4 lorsqu'on le chauffe longtemps au rouge sombre.

DEUXIÈME PARTIE : ANTIMONIATES.

La solution d'acide antimonique ne fournit pas de précipité avec l'ammoniaque. Elle ne donne de précipité avec la potasse que lorsque celle-ci, comme nous l'avons vu, est employée en excès; mais avec la soude il se forme un précipité avant même que la première molécule ait été épuisée, et avec les bases alcalino-terreuses, ce précipité apparaît dès le début.

Les solutions salines y comprises celles des sels ammoniacaux, sont toutes précipitées par l'acide antimonique dissous. Une exception singulière est celle du chlorure mercurique HgCl^2 qui ne donne pas de précipité, alors que l'acétate mercurique en fournit un très abondant. Les précipités obtenus dans les sels d'argent sont solubles dans l'ammoniaque; les autres ne paraissent pas s'y dissoudre.

La formation de ces précipités m'a fourni une méthode générale de préparation des antimoniates. Mais je me suis heurté au début à une difficulté provenant de la réaction de l'acide mis en liberté sur l'acide antimonique dissous dont il déterminait la précipitation. J'obtenais de la sorte des antimoniates mêlés d'un excès d'acide antimonique. J'ai constaté heureusement que l'acide acétique était sans action sur les solutions d'acide antimonique et, dès lors, il m'a été facile de préparer les antimoniates métalliques en m'adressant aux acétates correspondants.

Les précipités obtenus de la sorte ont été soigneusement lavés à l'eau froide sur un filtre, puis séchés à l'air à l'état de poudre très fine, à une température comprise entre 15 et 20°. Cette dessic-

cation est très longue. En renouvelant les pesées tous les huit jours, j'ai constaté qu'après deux mois la perte d'eau était encore notable. Ce n'est guère qu'au bout de trois mois que les pesées se sont maintenues constantes.

De même en présence de l'acide sulfurique, les pertes d'eau deviennent de plus en plus lentes, en sorte qu'il faut environ un mois pour que le poids des sels ne varie plus. Est-ce de la négligence de ces précautions que résultent les divergences qui existent dans les formules des antimoniates proposées par les divers auteurs ? Il est peut-être plus probable que cela tient aux modes différents de préparation. C'est ainsi que les antimoniates obtenus par MM. Beilstein et Blaesé, en partant de l'antimoniate de potassium (*D. ch. G.*, t. 22, p. 530), diffèrent notablement, par leur teneur en eau, de ceux qu'a préparés M. Ebel au moyen d'une solution de pyroantimoniate acide de sodium [*D. ch. G.*, t. 22, p. 530 et 3044; *Bull. Soc. chim.* (3), t. 3, p. 346]. D'après M. Ebel, il faut 1 litre d'eau pour dissoudre 2^{gr},5 de sel anhydre. C'est donc une solubilité dix fois plus faible que celle de l'acide antimonique et qui doit rendre la préparation des antimoniates métalliques assez laborieuse. Il est à remarquer que les antimoniates que j'ai préparés avec l'acide antimonique ne diffèrent souvent de ceux de M. Ebel que par une molécule d'eau en plus ou en moins.

Antimoniate de Nickel. — Précipité d'un vert mousse, qui devient foncé par la dessiccation et donne une poussière d'un vert très pâle. Séché à l'air, il a pour formule $\text{Sb}^3\text{O}^6\text{Ni}.5\text{H}^2\text{O}$.

	Calculé.	Trouvé.
Antimoine	49.48	49.46
Nickel.....	12.17	12.03
Oxygène.....	19.79	20.12
Eau	18.56	18.89

En présence de l'acide sulfurique il perd 3 molécules d'eau et devient $\text{Sb}^3\text{O}^6\text{Ni}.2\text{H}^2\text{O}$. En effet, dans ce dernier hydrate, on a :

Eau 0/0.....	Calculé	8.35
	Trouvé	8.32

La perte d'eau éprouvée par ce dernier sel à 100° est assez faible. Des deux molécules d'eau qu'il renferme, la première n'achève de disparaître que vers 160° et la seconde au voisinage de 300°. Au-dessus de cette température, le sel commence à se décomposer et prend une couleur jaune serin; au rouge, il devient jaune d'ocre et se détruit.

Antimoniate de cobalt. — Précipité rose qui devient rouge grenat par la dessiccation et donne une poussière d'un rose clair. Séché à l'air, il a pour formule $\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Co}.5\text{H}^2\text{O}$.

	Calculé.	Trouvé.
Antimoine	49.48	49.33
Cobalt	12.17	12.04
Oxygène.....	19.79	19.82
Eau	18.56	18.81

En présence de l'acide sulfurique, il perd 3 molécules d'eau et donne $\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Co}.2\text{H}^2\text{O}$. On a, en effet :

Eau 0/0	{ Calculé	8.35
	{ Trouvé	8.34

Ce dernier hydrate est assez stable à 100°, comme celui de nickel et comme, d'ailleurs, tous les antimoniates de même formule qui ont suivi. Il perd ensuite progressivement son eau jusqu'à 300°, où il devient anhydre en prenant une teinte brunâtre. Au rouge, il se décompose et devient tout à fait brun.

Antimoniate de mercure. — Précipité jaune qui, desséché à l'air, a pour formule $\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Hg}.5\text{H}^2\text{O}$

	Calculé.	Trouvé.
Antimoine	38.34	38.27
Mercure	31.94	31.45
Oxygène.....	15.35	15.82
Eau	14.37	14.46

En présence de l'acide sulfurique, il perd à peine un peu plus de 3 molécules d'eau et devient sensiblement $\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Hg}.2\text{H}^2\text{O}$. Il achève de perdre la première des deux molécules qui restent vers 170° et la seconde au-dessus de 300°. Il conserve sa couleur jaune l'ocre au rouge sombre, sans paraître notablement altéré.

Antimoniate de cuivre. — Précipité bleu verdâtre donnant, après dessiccation à l'air, une poudre d'un bleu très clair, qui a pour formule $\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Cu}.5\text{H}^2\text{O}$.

	Calculé.	Trouvé.
Antimoine	49.08	48.82
Cuivre.. ...	12.88	12.75
Oxygène.....	19.73	19.83
Eau	18.41	18.60

L'acide sulfurique lui enlève 3 molécules d'eau, et l'on a le composé $\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Cu}.2\text{H}^2\text{O}$ qui perd progressivement son eau jusqu'à

300° et devient jaune brun au rouge par suite d'un commencement d'altération.

Antimoniate de cadmium (1). — Précipité blanc qui, séché à l'air, a pour formule $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{Cd}.5\text{H}^2\text{O}$ avec un léger excès d'eau.

Eau 0/0	{ Calculé	16.73
	{ Trouvé	17.84

Il perd un peu plus de $3\text{H}^2\text{O}$ en présence de l'acide sulfurique et devient $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{Cd}.2\text{H}^2\text{O}$ qui perd progressivement son eau jusqu'au rouge sans se décomposer.

Antimoniate d'ammoniaque. — Précipité blanc qui, après dessiccation à l'air, répond à la formule $\text{Sb}^2\text{O}^3(\text{AzH}^4)^35\text{H}^2\text{O}$.

Eau 0/0	{ Calculé	19.48
	{ Trouvé	19.94

L'acide sulfurique lui enlève 3 molécules d'eau pour donner le composé $\text{Sb}^2\text{O}^3(\text{AzH}^4)^22\text{H}^2\text{O}$ qui achève de perdre son eau vers 300° et se décompose au rouge sombre.

Antimoniate de calcium. — Précipité blanc qui, séché à l'air, a pour formule $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{Ca}.6\text{H}^2\text{O}$.

Eau 0/0	{ Calculé	22.31
	{ Trouvé	22.23

L'acide sulfurique lui enlève 4 molécules d'eau, en sorte que l'hydrate se trouve ramené à la formule déjà trouvée pour les autres antimoniates $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{Ca}.2\text{H}^2\text{O}$.

Eau 0/0	{ Calculé	8.74
	{ Trouvé	8.72

Ce dernier hydrate, assez stable à 100°, perd progressivement son eau jusqu'au rouge sombre sans se décomposer.

Antimoniate de manganèse. — Précipité jaune qui prend une teinte foncée par la dessiccation et se réduit en une poussière d'un jaune pâle qui, séchée, a pour formule $\text{Sb}^2\text{O}^3\text{Mn}.6\text{H}^2\text{O}$.

Eau 0/0	{ Calculé	21.64
	{ Trouvé	22.19

L'acide sulfurique lui enlève 4 molécules d'eau et il devient

(1) J'omets pour ce sel et pour les sels suivants les détails de l'analyse de l'antimoniate anhydre qui sont identiques à ceux donnés précédemment.

$\text{Sb}^{\text{VO}}_6\text{Mn}.2\text{H}^{\text{O}}_2$. Il achève de perdre son eau en brunissant au-dessous de 300° et devient tout à fait noir au rouge sombre qui le décompose.

Antimoniate de zinc. — Précipité blanc qui, séché à l'air, a pour formule $\text{Sb}^{\text{VO}}_6\text{Zn}.6\text{H}^{\text{O}}_2$.

Eau 0/0	{ Calculé	21.18
	{ Trouvé	21.47

Il perd 4 molécules d'eau en présence de l'acide sulfurique et devient $\text{Sb}^{\text{VO}}_6\text{Zn}.2\text{H}^{\text{O}}_2$. Il achève de perdre son eau vers 300° et au rouge il se décompose en prenant une couleur jaune sale, qui persiste après le refroidissement.

Antimoniate de potassium. — Précipité blanc qui, séché à l'air, renferme 7 molécules d'eau et correspond à la formule $\text{Sb}^{\text{VO}}_6\text{K}^{\text{O}}_2.7\text{H}^{\text{O}}_2$.

Eau 0/0	{ Calculé	23.33
	{ Trouvé	23.03

En présence de l'acide sulfurique, il perd 5 molécules d'eau et devient $\text{Sb}^{\text{VO}}_6\text{K}^{\text{O}}_2.2\text{H}^{\text{O}}_2$.

Eau 0/0	{ Calculé	8.00
	{ Trouvé	8.10

A peu près stable à 100° , il perd ensuite peu à peu son eau jusqu'au-dessus de 300° et supporte la température du rouge sans se décomposer.

Antimoniate de plomb. — Précipité blanc qui, séché à l'air, renferme 9 molécules d'eau et a pour formule $\text{Sb}^{\text{VO}}_6\text{Pb}.9\text{H}^{\text{O}}_2$.

Eau 0/0	{ Calculé	22.98
	{ Trouvé	22.93

L'acide sulfurique lui enlève 7 molécules d'eau et donne le composé $\text{Sb}^{\text{VO}}_6\text{Pb}.2\text{H}^{\text{O}}_2$

Eau 0/0	{ Calculé	6.21
	{ Trouvé	6.32

Il perd progressivement son eau jusqu'à la température du rouge sombre qui ne paraît pas sensiblement l'altérer.

Conclusions. — Tels sont les résultats fournis par les analyses de onze antimoniates. J'en ai préparé quelques autres dont j'entreprendrai l'analyse après leur parfaite dessiccation. Dans le tableau suivant, j'ai réuni les antimoniates décrits dans cette étude

avec leurs formules quand ils ont été séchés à l'air libre et en présence de l'acide sulfurique.

	Séchés à l'air.	Séchés avec SO^4H^2 .
Antimoniates de nickel.....	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Ni}.5\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Ni}.2\text{H}^2\text{O}$
— de cobalt.....	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Co}.5\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Co}.2\text{H}^2\text{O}$
— de mercure....	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Hg}.5\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Hg}.2\text{H}^2\text{O}$
— de cuivre.....	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Cu}.5\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Cu}.2\text{H}^2\text{O}$
— d'ammoniaque.	$\text{Sb}^2\text{O}^6(\text{AzH}^4)^2.5\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sb}^2\text{O}^6(\text{AzH}^4)^2.2\text{H}^2\text{O}$
— de cadmium...	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Cd}.5\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Cd}.2\text{H}^2\text{O}$
— de calcium.....	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Ca}.6\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Ca}.2\text{H}^2\text{O}$
— de manganèse..	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Mn}.6\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Mn}.2\text{H}^2\text{O}$
— de zinc.....	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Zn}.6\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Zn}.2\text{H}^2\text{O}$
— de potassium...	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{K}^2.7\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{K}^2.2\text{H}^2\text{O}$
— de plomb.....	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Pb}.9\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sb}^2\text{O}^6\text{Pb}.2\text{H}^2\text{O}$

Ainsi, un grand nombre de ces antimoniates, séchés à l'air, ont comme formule $\text{Sb}^2\text{O}^6\text{M}.5\text{H}^2\text{O}$ et se rattachent à l'hydrate antimonique $\text{Sb}^2\text{O}^56\text{H}^2\text{O}$. — D'autres ont une teneur en eau plus élevée et peuvent se rattacher à des hydrates $\text{Sb}^2\text{O}^5n\text{H}^2\text{O}$, dans lesquels n est plus grand que 6 et dont j'ai montré l'existence probable dans les solutions d'hydrate antimonique. — Tous, après dessiccation en présence de l'acide sulfurique, se ramènent à la formule $\text{Sb}^2\text{O}^6\text{M}.2\text{H}^2\text{O}$ qui correspond à l'hydrate antimonique séché de la même manière et dont la formule est $\text{Sb}^2\text{O}^53\text{H}^2\text{O}$.

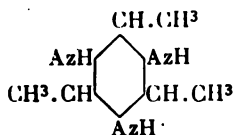
On peut trouver là une preuve qui ne me paraît pas avoir été donnée de l'existence d'un acide ortho-antimonique $\text{Sb}^2\text{O}^53\text{H}^2\text{O}$ que l'on peut écrire $\text{Sb}^2\text{O}^8\text{H}^6$ ou SbO^4H^3 , analogue à l'acide ortho-phosphorique $\text{P}^2\text{O}^8\text{H}^6$ ou PO^4H^3 et qui fournit des ortho-antimoniates $\text{SbO}^4\text{M}. \text{H}^2$, analogues aux ortho-phosphates $\text{PO}^4\text{M}. \text{H}^2$. Pour arriver à déterminer d'une façon rigoureuse les deux molécules d'eau qui entrent dans ces ortho-antimoniates, il est nécessaire de tenir compte de la décomposition par la chaleur de certains d'entre eux. Si l'on néglige cette précaution, on aura des résultats moins précis, mais qui ne permettent pas cependant de douter de la composition de ces ortho-antimoniates.

N° 12. — Constitution et propriétés chimiques de l'éthylidèneimine; par M. Marcel DELÉPINE.

Dans un mémoire antérieur (1), j'ai montré que l'aldéhydate d'ammoniaque est l'hydrate d'une base auparavant inconnue, l'éthylidène-

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 49, p. 15.

dène-imine $\text{CH}^3\text{-CH}=\text{AzH}$ et que l'hydrate, aussi bien que l'anhydride, affectent des états polymérisés dont la cryoscopie donne des valeurs un peu différentes; mais l'existence d'un seul et unique picrate obtenu indifféremment avec les deux substances les ramène à une seule formule trimère. On est donc conduit à envisager l'aldéhydate d'ammoniaque comme l'hydrate $(\text{CH}^3\text{-CH}=\text{AzH})^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ de la base $(\text{CH}^3\text{-CH}=\text{AzH})^3$. Pour représenter cette dernière, j'ai proposé la formule suivante qui se présente naturellement à l'esprit :



Il m'a semblé qu'il ne serait pas inutile de l'appuyer sur de nouvelles données expérimentales et c'est l'objet de la présente note. Non seulement la formule ci-dessus éclaire tous les faits connus, mais elle s'adapte encore à de nouvelles expériences.

I. *L'aldéhydate d' AzH^3 contient $(\text{CH}^3\text{-CH}=\text{AzH})^3$ tout formé.* — Acetégard, il suffirait d'indiquer le mode de préparation de l'imine, lequel consiste à absorber par SO^4H^2 les vapeurs d'eau émises dans le vide à la température ordinaire par l'aldéhydate d'ammoniaque qui se conduit comme un hydrate efflorescent; mais on peut citer une expérience ancienne due à Liebig (1) : l'aldéhydate d'ammoniaque précipite l'azotate d'argent en solution aqueuse pour donner un composé cristallisé $(\text{CH}^3\text{-CH}=\text{AzH})^3 \cdot 1,5\text{AzO}^3\text{Ag}$, qui en contient plus l'eau de l'aldéhydate. On ne saurait évidemment considérer le sel d'argent en solution aqueuse comme un déshydratant et il est rationnel de penser que l'aldéhydate ne contient l'éthylidène-imine et l'eau que réunies par de faibles affinités, semblables à celles que nous supposons ordinairement dans les hydrates proprement dits.

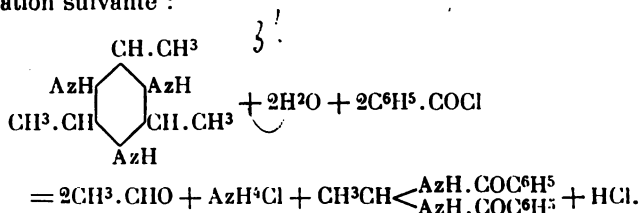
J'ai préparé de nouveau ce sel; il est très peu soluble dans l'eau et l'alcool, très soluble dans l'ammoniaque aqueuse et l'acide azotique faible; la saturation de l' AzH^3 par l'acide azotique, ou celle de ce dernier par un alcali, le précipite de nouveau de ces solutions. La solution ammoniacale abandonnée à l'air, dans l'obscurité, fournit de magnifiques cristaux incolores, durs et brillants, presque inodores, de saveur métallique et alcaline désagréable. Leur composition est exactement $(\text{CH}^3\text{-CH}=\text{AzH})^3 \cdot 1,5\text{AzO}^3\text{Ag}$ (trouvé : Ag, 42.21 au lieu de 42.19 0/0).

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 44, p. 146.

Cette réaction et les propriétés du sel double argentique sont essentiellement du même ordre que celles décrites pour l'hexaméthylène-amine et atténuent les différences considérables qui existaient auparavant entre les deux dérivés ammoniacaux.

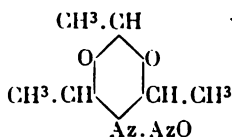
La réduction classique de l'azotate d'argent ammoniacal par l'aldéhyde, est toujours précédée de la formation du sel double argentique.

II. *Un carbone est lié à deux Az.* — L'ancienne formule $\text{CH}^3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{AzH}^3 \end{smallmatrix}$ avait forcé Limpricht à laisser sans interprétation l'obtention du composé $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}^3$, qui se forme par l'action du chlorure de benzoyle sur l'aldéhydate d'ammoniaque (1). La constitution de ce corps (aujourd'hui connue) est $\text{CH}^3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{AzH.CO.C}^6\text{H}^5 \\ \text{AzH.CO.C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ et la réaction qui lui donne naissance s'explique aisément par l'équation suivante :



Tous les produits du second membre se forment; il se dégage pendant la réaction des torrents d'aldéhyde qu'accroît encore l'action secondaire de l'ac. chlorhydrique sur une portion correspondante d'aldéhydate. Cette réaction nous montre que l'aldéhydate, et partant l'éthylidène-imine, contiennent un groupement $\text{CH}^3\text{-CH}$ uni à deux Az.

III. *Un AzH est lié à deux $\text{CH}^3\text{-CH}$: 1° Nitrosoparalimine.* — Curtius a obtenu la nitrosoparalimine $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^3$ en faisant réagir l'acide nitreux sur l'aldéhydate d'ammoniaque (2). La constitution de ce corps est :

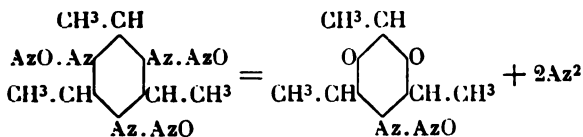


La formation d'un dérivé nitrosé implique l'existence d'une fonction AzH qui n'existe pas dans les anciennes formules de l'al-

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 99, p. 119.

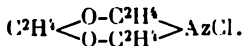
(2) *Berichte*, t. 23, p. 740.

déhydrate. Le dérivé normal devrait être trinitrosé, mais il est probable que ce corps est instable et se détruit avec perte d'azote :

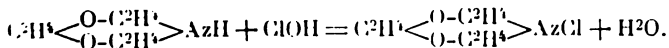
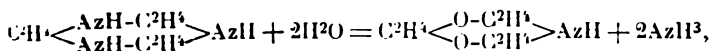


2° *Chloroparaldimine*. — L'action de l'hypochlorite de soude sur l'aldéhydate m'a conduit à des résultats intéressants. Sous l'influence de ce réactif ajouté à une solution aqueuse récente d'aldéhydate d' AzH^3 (50 cc. d'hyp. commercial pour 6^{gr},1 de base) il se produit des gouttes huileuses plus lourdes que l'eau. Après 1/4 d'heure on les extrait avec de l'éther; celui-ci séché, par du chlorure de calcium, puis chassé par une évaporation rapide dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, abandonne une huile incolore, d'odeur forte, chlorée, piquante, caractéristique des composés chlorés à l'azote et dont l'analyse donne les résultats suivants. Trouvé : Az, 8.51; Cl, 22.55 — calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{AzClO}^2$: Az, 8.46; Cl, 21.44.

La formule de ce corps est analogue à celle de la nitrosoparaldimine; c'est le dérivé chloré à l'azote de la paraldimine :



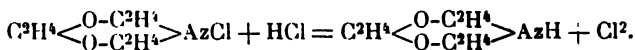
C'est un corps fort instable; il se détruit avec déflagration et carbonisation au bout de quelques heures; l'alcool, l'eau le détruisent avec échauffement. En réalité, c'est un amide hypochloreux de la paraldimine dérivée elle-même de l'éthylidène-imine par hydratation :



La destruction de l'ammoniaque par l'hypochlorite produit au début une vive effervescence; quant à la seconde phase, j'ai montré à propos de la chloropipéridine que les hypochlorites agissaient dans ce cas avec un dégagement de chaleur suffisant pour compenser le déplacement de l'alcali uni à l'acide hypochloreux (1).

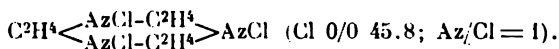
Les propriétés de la chloroparaldimine rappellent d'ailleurs fort bien son origine de corps dérivé de l'acide hypochloreux; l'acide

chlorhydrique la décompose avec dégagement de Cl^2 de la même façon qu'en agissant sur l'acide hypochloreux :



Le chlore dégagé peut être dosé en opérant en présence de KI; on en trouve sensiblement deux fois plus que dans le dérivé chloré.

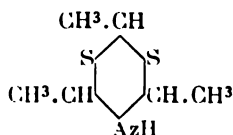
3° *1.3.5-Trichloro-2.4.6-triméthylhexahydrotriazine*.— Si, dans l'opération précédente, on ajoute aussitôt après l'addition d'hypochlorite une mol. d'acide acétique pour 1 at. d'Az de l'aldéhydate, on observe une plus vive effervescence, mais à la place de l'huile on obtient des cristaux que l'éther enlève facilement. L'éther évaporé rapidement dans le vide laisse de longues aiguilles blanches, d'odeur très vive; malheureusement, dès que tout l'éther est parti, elles déflagrent inévitablement en produisant une épaisse fumée blanche; je n'ai donc pu en faire l'analyse. J'ai été cependant, une seule fois, assez heureux pour pouvoir doser le chlore dans un produit incomplètement privé d'éther; j'ai trouvé 38.5 0/0 de Cl, c'est-à-dire beaucoup plus que dans le corps précédent; d'autre part, le rapport Az:Cl déterminé sur la solution éthérée a été trouvé égal à 1. Ces résultats autorisent à la formule :



Depuis, j'ai pu préparer le corps homologue inférieur ($\text{CH}^2=\text{AzCl}$)³ plus stable; le mode de préparation et les propriétés sont si semblables que, malgré le défaut d'analyses rendues impossibles par l'altérabilité du composé envisagé, la formule proposée s'impose. Son nom a été écrit plus haut.

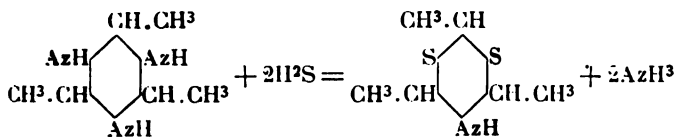
Ces résultats montrent que l'éthylidène-imine contient un AzH uni à des groupes $\text{CH}^3\text{-CH}$, et la dernière formule exige que cette fonction se répète 3 fois.

IV. *La formule à 6 chaînons*. — Ce résultat découle de l'étude de l'action de l'acide sulfhydrique sur l'éthylidène-imine. On sait que l'aldéhydate d'ammoniaque forme avec H^2S un composé $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{AzS}^2$ ou thialdine :



dont la formation, à partir des anciennes formules, n'apparaît pas

très nettement, alors qu'elle se déduit immédiatement de celle de l'éthylidène-imine. Il suffit d'y remplacer (AzH)" par S". Effectivement, la solution alcoolique d'éthylidène-imine, traitée par un courant d'H²S donne, par l'évaporation, de magnifiques cristaux de thialdine fusible à 43°, avec un rendement théorique. Il s'élimine deux molécules d'ammoniaque sous forme de sulfhydrate.



Si l'on opère sur l'éthylidène-imine en solution chloroformique ou sur l'éthylidène-imine fondue, la réaction s'arrête à une phase intermédiaire où un seul AzH est remplacé par un seul S; il se forme $\text{C}^3\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{AzH}-\text{C}^3\text{H}^4 \\ \text{AzH}-\text{C}^3\text{H}^4 \end{smallmatrix} \text{S}$.

Le passage de H²S dans la solution chloroformique provoque avec échauffement la formation de sulfhydrate d'ammoniaque cristallisé qu'on enlève de temps à autre par essorage à la trompe; au bout d'une heure, l'hydrogène sulfuré ne produit plus de cristaux. A ce moment, on chasse le chloroforme par distillation dans le vide, car à la pression ordinaire il contracte avec le produit formé une combinaison qui n'est pas encore détruite à 100°; en poursuivant la distillation, il passe vers 110° sous 25 mm. de Hg un liquide incolore à odeur forte d'acétamide. On l'abandonne à la température ordinaire, aussi longtemps qu'il s'en dépose de la thialdine; ce liquide, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène, etc., a une composition qui s'éloigne beaucoup de celle de la thialdine et se rapproche de C⁶H¹⁴Az²S.

	Trouvé.	Calculé pour	
		C ⁶ H ¹⁴ Az ² S.	thialdine.
C.....	47.66 %	49.31 %	44.47 %
H.....	9.03	9.59	7.97
Az.....	16.60	19.18	8.59
S.....	27.57	21.94	39.26

Il contient d'ailleurs de la thialdine qu'il est difficile de séparer, car la distillation de cette dernière s'effectue à 125° sous la même pression. On la trouve dans la queue de la distillation.

En opérant avec l'éthylidène-imine sans solvant, on observe que le produit ne cristallise plus à la température ordinaire et même

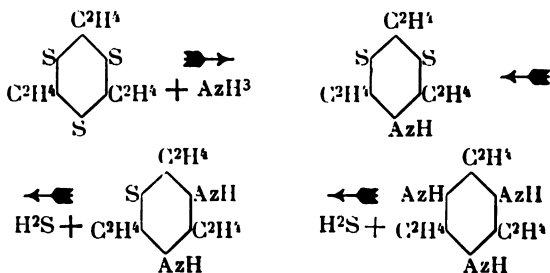
à 0°. La distillation dans le vide le scinde en l'huile sulfurée passant à 110°, et thialdine solide.

Le corps $C^6H^{16}Az^2S$ possède la curieuse propriété d'attirer très rapidement l'humidité atmosphérique en cristallisant; mêlé à l'eau, il fournit aussitôt des cristaux d'hydrate $(C^2H^4)^2(AzH)^2S \cdot 2H^2O$, qu'il est plus facile de purifier en les lavant d'abord avec un peu d'éther pour enlever la thialdine contenue, puis les dissolvant dans beaucoup d'éther; l'évaporation de celui-ci fournit des cristaux fusibles à 70° et dont la composition se rapproche beaucoup de la formule indiquée; cependant, on n'arrive jamais au chiffre théorique d'azote.

	Trouvé.			Calculé pour $(C^2H^4)^2(AzH)^2S \cdot 2H^2O$.
	I.	II.	III.	
C.....	40.00 %	39.61 %	39.80 %	39.56
H.....	9.51	9.90	10.00	9.89
Az.....	13.80	13.99	14.07	15.38
S.....	"	"	18.84	17.58
O.....	"	"	17.09	17.58

L'huile et l'hydrate, traités par H^2S en solution alcoolique, donnent d'ailleurs de la thialdine par une nouvelle substitution.

Marekwald (1) ayant montré, d'autre part, que la thialdéhyde se combine à l'ammoniaque pour donner précisément la thialdine fusible à 43°, nous voyons donc que nous possédons ici une série complète de termes enchainés l'un à l'autre par des réactions régulières dont la thialdine est l'aboutissant commun :

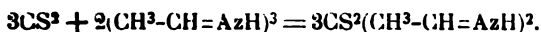


Ces résultats mettent en évidence la nécessité de la formule annulaire à 6 chaînons; celle-ci permet d'interpréter ce que nous savons sur les propriétés de l'aldéhydate d'ammoniaque; mais elles laissent indéterminées la formule stéréo-isomérique (cis ou trans) à laquelle appartiennent ce corps et ses dérivés.

(1) *Berichte*, t. 19, p. 1827.

V. Cas où la molécule se dépolymérise. — J'ai signalé que les densités de vapeur de l'aldéhydate d'ammoniaque et de l'éthylidène-imine décroissaient avec la température et ne répondaient plus aux formules trimères et que la solution aqueuse se dépolymérisait avec le temps; ce détail a servi à M. de Forcrand à élucider les propriétés thermiques curieuses de ces solutions (1).

L'action du sulfure de carbone constitue un cas spécial de dépolymérisation; ajouté à une solution chloroformique d'éthylidène-imine, CS_2 produit un fort dégagement de chaleur suivi d'une cristallisation de carbothialdine, identique à la carbothialdine connue (point de fusion 123° , avec décomposition). Le rendement est théorique, suivant l'équation :



La molécule a dû évidemment se dépolymériser. Je ferai remarquer qu'on retombe ainsi sur la formule de la carbothialdine que j'avais proposée antérieurement (2).

En résumé, beaucoup de réactions se font sur le type trimère qui les explique aisément; mais il ne faut pas oublier que la molécule peut se dépolymériser.

N° 13. — Action des dérivés p.-chloré et p.-bromé de la bromométhylphénylcétone sur l'aniline; par M. A. COLLET.

La bromométhylphénylcétone réagit sur l'aniline dès la température ordinaire en donnant un anilide; mais à la température d'ébullition de l'amine, c'est un phénylindol qui prend naissance (Mühlau, *Ber.*, t. 14, p. 171; t. 15, p. 2466 et 2480; t. 21, p. 510).

Je me suis proposé de rechercher si les dérivés p.-chloré et p.-bromé de la bromométhylphénylcétone se comportaient de la même manière.

On chauffe au bain-marie, pendant un quart d'heure environ, une solution alcoolique renfermant 1 mol. de bromométhyl-p.-chlorophénylcétone et 2 mol. d'aniline; par refroidissement, il se sépare une masse cristalline jaune, peu soluble dans l'alcool, même à chaud. On purifie ce produit par des lavages à l'eau additionnée d'acide chlorhydrique et par cristallisation dans un mélange d'alcool et de chloroforme. On obtient ainsi des petites aiguilles jaune vif, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, très solubles

1) *Comptes rendus*, t. 126, p. 248.

2) *Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 891.

dans le chloroforme, fusibles vers 187-188° et possédant la composition d'une méthyl-p.-chlorophénylcétone anilide



(1) (4)

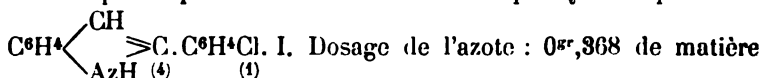
Dosage de l'azote. — 0^{gr},338 de matière ont donné 17^{cc},5 d'azote mesurés à 20° sous la pression de 750 mm.; d'où l'on déduit Az. 5.84; calculé, 5.70.

Deux méthylphénylcétone-anilides chlorées isomères



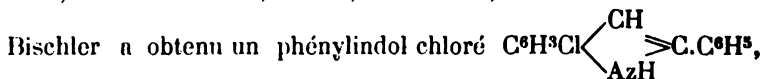
ont été obtenues précédemment par l'action de la bromométhylphénylcétone sur la m.-chloraniline (Bischler, *Ber.*, t. 25, p. 2867) et sur la p.-chloraniline (Kunckell, *Ber.*, t. 30, p. 574).

Si l'on projette, par portions, la cétone chlorobromée dans l'aniline bouillante, on observe une réaction assez vive accompagnée d'un dégagement de vapeur d'eau. La liqueur rouge foncé est ensuite versée dans un excès d'eau froide additionnée d'acide chlorhydrique; l'aniline en excès se dissout et il se sépare des lamelles grisâtres. Ces dernières sont distillées sous pression réduite et recristallisées deux ou trois fois dans l'alcool bouillant. L'analyse montre que le produit ainsi obtenu est un phénylindol p.-chloré



ont donné 20^{cc},4 d'azote mesurés à 22° sous 748 mm.; d'où, en centièmes : Az, 6.17; calculé, 6.15. — II. Dosage du chlore : matière : 0^{gr},250; AgCl 0^{gr},160; soit, en centièmes : Cl, 15.80; calculé 15.60.

Le p.-chlorophénylindol est en lamelles incolores, insolubles dans l'eau, sol. dans l'alcool, l'éther, le benzène, fusibles vers 201-202°.



à l'aide de la bromométhylphénylcétone et de la m.-chloraniline (*Ber.*, t. 25, p. 2876).

L'action de la bromométhyl-p.-bromophénylcétone sur l'aniline, en solution alcoolique et à la température du bain-marie, a donné une anilide qui cristallise dans un mélange d'alcool et de chloroforme en aiguilles jaune clair, fusibles à 119-120°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans le chloroforme.

Le dosage de l'azote dans ce produit montre qu'il possède la composition d'une méthyl-p.-bromophénylcétone-anilide



(1) (4)

0^{gr},407 de matière ont donné 17^{cc},2 d'azote mesurés à 15° sous 743 mm., soit, en centièmes : Az, 4.81 ; calculé, 4.82. Une anilide bromée isomère a déjà été préparée par Kunckell en partant de la m.-bromaniline (*Ber.*, t. 30, p. 574).

Le p.-bromophénylindol $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{AzH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \text{C}^6\text{H}^4\text{Br}$ s'obtient en fai-

sant réagir la cétone dibromée sur l'aniline bouillante. L'opération est conduite de la même manière que dans le cas du phénylindol p.-chloré. Le dosage de l'azote et du brome dans le produit obtenu a donné les résultats suivants : I. 0^{gr},380 de matière ont donné 18 cc. d'azote mesurés à 22° sous 742 mm. D'où l'on déduit : Az, 5.23 ; calculé, 5.14. — II. Matière, 0^{gr},290 ; AgBr, 0^{gr},200 ; soit, en centièmes : Br, 29.31 ; calculé, 29.41.

Le phénylindol p.-bromé est en lamelles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles vers 208-209°.

N° 14. — Sur la méthyl-p.-bromophénylcétone ; par M. A. COLLET.

La méthyl-p.-bromophénylcétone a été étudiée précédemment par MM. Schweitzer (*Ber.*, t. 24, p. 550) et Schöpf (*Ber.*, t. 24, p. 366).

L'oxime $\text{C}^6\text{H}^4\text{BrC}(\text{AzOH})\text{CH}^3$ a été préparée en chauffant la cétone, en solution alcoolique, avec un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans une petite quantité d'eau et préalablement neutralisé par le carbonate de soude. Elle cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores, peu solubles à froid dans ce dissolvant, fusibles vers 128-128°,5. Dosage de l'azote : 0^{gr},408 de matière ont donné 23^{cc},2 d'azote mesurés à 16° sous 749 mm., soit, en centièmes : Az, 6.55 ; calculé, 6.54.

Chauffée au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré, elle est transformée en p.-bromacétanilide $\text{C}^6\text{H}^4\text{BrAzHCOCH}^3$, fusible vers 165°.

Bromuration. — I. La cétone p.-bromée, dissoute dans un excès d'acide acétique cristallisable ou dans le sulfure de carbone, a été traitée par 1 mol. de brome ; la réaction se produit à la tempéra-

ture ordinaire. Les cristaux, fusibles vers 109° , obtenus après l'élimination du dissolvant, sont identiques au produit de l'action du chlorure de bromacétyle sur le benzène bromé en présence d' AlCl_3 (*C. R.*, t. 125, p. 717).

La bromométhyl-p.-bromophénylcétone, oxydée par le permanganate de potasse en solution alcaline, dans les conditions indiquées par M. Verley [*Bull.* (3), t. 17, p. 912], a donné l'acide p.-bromophénylglyoxylique $\text{C}^6\text{H}^4\text{BrCOCO}^2\text{H}$. Dosage du brome :

(1) (4)
matière, $0^{\text{gr}},337$; AgBr , $0^{\text{gr}},280$; soit, en centièmes : Br, 35.31; calculé, 34.93. Il est en cristaux incolores, solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans le benzène et le sulfure de carbone. Chauffé au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré, il est dédoublé en oxyde de carbone et acide p.-bromobenzoïque. M. Rupe (*Ber.*, t. 28, p. 259) a déjà obtenu cet acide par l'action de la soude sur l'uréide correspondante.

II. En employant 2 mol. de brome, on obtient une méthylphénylcétone tribromée $\text{C}^6\text{H}^4\text{BrCOCHBr}^2$. Dosage du brome : matière, (1) (4)
 $0^{\text{gr}},340$; AgBr , $0^{\text{gr}},536$; soit, en centièmes : Br, 67.07; calculé, 67.22.

Elle se présente en cristaux incolores, fusibles vers $92-93^{\circ}$, solubles dans l'alcool bouillant, le sulfure de carbone et l'acide acétique, peu solubles à froid dans l'alcool. Oxydée au bain-marie, par la quantité théorique de permanganate de potasse en solution alcaline, elle donne de l'acide p.-bromobenzoïque.

Abandonnée à la température ordinaire avec un excès de lessive de potasse, au $1/10^{\circ}$ environ, elle se dissout peu à peu; la liqueur, acidulée par l'acide sulfurique et épuisée à l'éther, cède à ce dissolvant de l'acide p.-bromophénylglycolique $\text{C}^6\text{H}^4\text{BrCHOHCO}^2\text{H}$. (1) (4)

Dosage du brome : matière, $0^{\text{gr}},336$; AgBr , $0^{\text{gr}},273$; soit, en centièmes : Br, 34.53; calculé, 34.63. Il est en cristaux incolores, solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans le sulfure de carbone et le benzène, fusibles vers 118° ; Söderbaum indique $117-118^{\circ}$ pour le point de fusion de l'acide phénylglycolique p.-bromé dérivé de la p.-bromobenzoylformoxime acétylée (*Ber.*, t. 25, p. 3467).

N° 15. — Sur la méthyl-p.-chlorophénylcétone;

par M. A. COLLET.

La méthylphénylcétone p.-chlorée a été préparée par M. H. Gautier [*Ann. Chim. Phys.*, (6), t. 14, p. 372] par l'action du chlorure

d'acétyle sur le chlorure de phényle en présence d' AlCl_3 ; les rendements étaient très faibles. On obtient de meilleurs résultats en opérant à la température ordinaire et en présence du sulfure de carbone, dans les conditions indiquées précédemment pour la préparation d'autres cétones halogénées (*C. R.*, t. **125**, p. 717). Avec 50 gr. de chlorure d'acétyle, 72 gr. de benzène monochloré et de 65 à 70 gr. de AlCl_3 , on a obtenu environ 40 gr. de cétone chlorée passant entre 225-235°; la plus grande partie distille à 231-232°.

L'oxime $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl.C}(\text{AzOH})\text{CH}_3$ a été obtenue en chauffant une

(1) (4)
solution alcoolique de cétone avec du chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans une petite quantité d'eau et neutralisé préalablement par le carbonate de soude. Elle se présente en fines aiguilles incolores, d'aspect soyeux, fusibles à 95°, solubles dans l'alcool. Dosage de l'azote : 0^{gr},430 de matière ont donné 31 cc. d'azote mesurés à 17° sous 752 mm. Soit en centièmes : Az, 8,27; calculé, 8,25.

Chauffée au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré, la méthyl-p.-chloro phénylcétoxime est transformée en p.-chloracétanilide $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl.AzHCOCH}_3$ fusible à 172-173°.

(1) (4)
L'hydrazone $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl.C}(\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}_5)\text{CH}_3$ se prépare sans difficulté

(1) (4)
en chauffant pendant quelques minutes au bain-marie un mélange à molécules égales de cétone chlorée et de phénylhydrazine, en solution dans l'alcool. On obtient, par refroidissement, des aiguilles jaunes, fusibles à 114°, solubles dans l'alcool; au bout de deux ou trois jours, elles brunissent et se transforment en un liquide sirupeux fortement coloré. Dosage de l'azote : 0^{gr},400 de matière ont donné 40 cc. d'azote mesurés à 17° sous 754 mm. D'où l'on déduit : Az, 11,51; calculé, 11,45.

Bromuration. — I. On ajoute 1 mol. de brome à 1 mol. de méthyl-p.-chlorophénylcétone dissoute dans un excès de sulfure de carbone ou d'acide acétique cristallisable; la réaction se déclare spontanément à la température ordinaire, de l'acide bromhydrique se dégage et la teinte rouge du brome disparaît. Le dissolvant, éliminé par distillation (sulfure de carbone) ou par addition d'eau (acide acétique), abandonne des cristaux fusibles à 96°, identiques au produit de l'action du chlorure de bromacétyle sur le benzène monochloré en présence d' AlCl_3 .

La brométhyl-p.-chlorophénylcétone, oxydée par le permanganate de potasse en solution alcaline, dans les conditions indiquées par M. Verley [*Bull.* (3), t. **17**, p. 912], a donné l'acide p.-chlorophé-

nylglyoxylique $C^6H^4Cl.COCO^2H$. Dosage du chlore : matière, 0,347; ^{(1) (4)}

AgCl 0,275. Soit, en centièmes : Cl, 19,57; calculé, 19,24. Il se présente sous la forme de petits cristaux incolores, solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans le benzène et le sulfure de carbone, surtout à froid. Chauffé au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré, il est dédoublé en oxyde de carbone et en acide p.-chlorobenzoïque.

II. Si l'on traite la cétone, en solution acétique ou sulfocarbonique, par 2 mol. de brome, on obtient la dibromométhyl-p.-chlorophénylcétone $C^6H^4Cl.COCHBr^2$, sous la forme de cristaux incolores, ^{(1) (4)}

fusibles à 92°,5, solubles dans l'alcool, le sulfure de carbone, l'acide acétique. Dosage du chlore et du brome : matière, 0,372; AgCl et AgBr, 0,610; d'où l'on déduit : Cl et Br, 62,46; calculé, 62,56. Oxydée au bain-marie, par la quantité théorique de permanganate de potasse en solution alcaline, elle donne de l'acide p.-chlorobenzoïque.

On a appliqué à ce dérivé la méthode de synthèse des α -oxy-acides d'Engler et Wöhler (*Ber.*, t. 20, p. 2202). La cétone chlorodibromée a été abandonnée à la température ordinaire avec un excès de lessive de potasse (au 1/10° environ); on agite fréquemment. Lorsque la dissolution est à peu près complète, on neutralise la liqueur par l'acide sulfurique et on épuise à l'éther. Ce dernier laisse par évaporation une masse cristalline blanche, qu'on fait cristalliser dans le benzène bouillant; elle est formée par l'acide p.-chlorophénylglycolique $C^6H^4Cl.CHOHCO^2H$. Dosage du ^{(1) (4)}

chlore : matière 0,339; AgCl 0,267. Soit, en centièmes, Cl 19,45. Calculé, 19,03. Cet acide est en fines aiguilles incolores, fusibles vers 112-113°, solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans le benzène et le sulfure de carbone.

N° 16. — Sur la transformation du carbonate d'orthocrésol en un homologue de la phtaléine de l'orthocrésol; par M. P. CAZENEUVE.

Le carbonate d'orthocrésol mélangé avec un excès de chaux sodée s'échauffe spontanément — si on opère sur une quantité suffisante — et subit une transposition moléculaire intéressante qui rappelle la transformation de carbonate de phényle et de soude en salicylate de cette base. 50 gr. de carbonate orthocrésylique, mélangé intimement avec 200 gr. chaux sodée pulvérisée, s'échauf-

lent considérablement, verdissent, puis se colorent en rouge vineux à la surface, indice du concours de l'oxygène de l'air.

Une heure de chauffe à 150° hâte et achève la réaction.

La masse, épuisée par l'eau, donne une solution colorée fortement en un beau rouge violacé, qu'on précipite par HCl. et qu'on redissout dans la soude après l'avoir lavée sur un filtre pour la reprécipiter à nouveau.

Le précipité marron, d'aspect gélatineux, est séché à douce température.

Ce corps est insoluble dans l'eau et le benzène ; il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

Il est incristallisable.

Des dissolutions fractionnées dans ses dissolvants appropriés montrent que le corps obtenu est homogène et constitué par une seule matière colorante.

Insoluble dans l'eau, il est soluble en un beau rouge vineux dans les solutions alcalines sodique ou potassique, et en jaune dans l'ammoniaque. Il se comporte comme une phtaléine.

Le zinc en poudre agit sur la solution sodique à l'ébullition, en donnant un nouveau produit coloré, fonctionnant comme une phtaléine avec le caractère acide connu. Le produit de la réduction d'aspect marron se dissout dans les alcalis avec une teinte vert olive. La solution ammoniacale, comme celle de la phtaléine du phénol, donne des précipités avec les sels métalliques, cuivre, fer, cobalt, etc.

L'anhydride acétique, en présence de l'acétate de soude, à l'ébullition, donne un dérivé acétylé insoluble dans l'eau même alcaline, indice de l'éthérification. Cet éther est amorphe et se saponifie par les alcalis en régénérant le corps primitif.

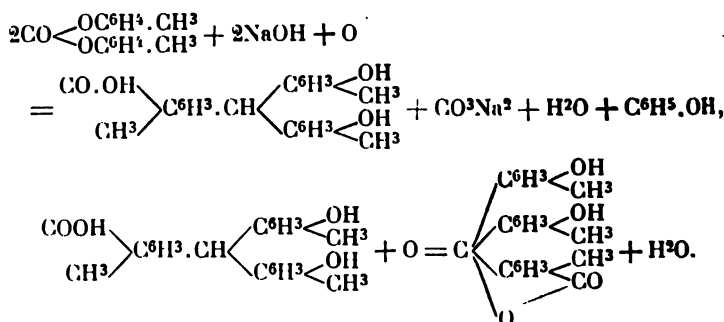
Cette phtaléine ne teint ni la laine ni la soie, comme d'ailleurs les phtaléines analogues du phénol ou des crésols. Des essais exécutés soit avec la soie en bain acide ou alcalin, soit sur coton, avec les bandes de Mulhouse, ne m'ont donné aucun résultat.

D'après son aspect, son caractère amorphe et ses propriétés cette phtaléine se distingue de la phtaléine de l'orthocrésol, à laquelle on pourrait songer à *priori*.

L'analyse élémentaire a donné pour ce corps difficile à purifier en raison de son caractère amorphe les résultats suivants : Pour matière, 0^{gr},2920 ; CO², 0^{gr},8152 ; H²O, 0^{gr},1577 — soit en centièmes ; C, 76,14 ; H, 6,00.

La formule C²³H²⁰O⁴ correspondant à l'homologue de la phtaléine de l'orthocrésol exige : C, 76,66 ; H, 5,55.

Les équations suivantes expliquent très bien cette transformation du carbonate d'orthocrésol ou un homologue de la phthaléine de ce phénol :



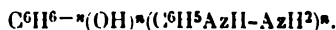
Les carbonates de métacrésol et le paracrésol ne donnent nullement cette transposition moléculaire intéressante. Chauffés avec la chaux sodée dans les mêmes conditions, ils ne produisent pas de matière colorante.

Le carbonate de gaïacol dont les groupements sont en ortho forme, dans les mêmes conditions, une trace de matière colorante, sans doute un autre phthaléine. Mais la quantité obtenue est extrêmement faible.

Cette transformation du carbonate d'orthocrésol constitue une intéressante expérience de cours, montrant le phénomène de transposition moléculaire par la production d'une matière colorante sous les yeux même des élèves.

N° 17. — Action de la phénylhydrazine sur l'acide chloranilique; par MM. Henri IMBERT et A. DESCOMPS.

Les phénols polyatomiques réagissent sur la phénylhydrazine en donnant des combinaisons de la formule générale :



Ces combinaisons ont été étudiées par Böyer et Kochendörfer (1) d'une part, par Seyewetz (2) d'autre part. L'un de nous a également indiqué (3) qu'en faisant agir l'acide chloranilique $\text{C}^6\text{Cl}_2\text{O}^2(\text{OH})^2, 2\text{H}^2\text{O}$ sur la phénylhydrazine en présence d'alcool

(1) *D. ch. G.*, t. 22, p. 2189.

(2) *Comptes rendus*, t. 113, p. 264.

(3) *Comptes rendus*, 31 octobre 1898.

80°, on obtient un liquide brun qui s'épaissit tout d'abord et laisse déposer au bout de 24 heures une masse parfaitement cristallisée, tandis que le liquide surnageant a pris une teinte rouge brun. La masse cristalline essorée, lavée à plusieurs reprises avec de l'alcool à 45° et bien desséchée, a donné à l'analyse des résultats correspondant à la formule :



Si, d'après Kehrmann, A. Hantzsch et K. Schniter, on admet que l'acide chloranilique est la paradioxydichloroquinone, il est facile d'établir la constitution du nouveau dérivé.

Ce produit paraît se décomposer sans fondre sous l'influence de la chaleur.

Il se dissout peu dans l'eau en communiquant cependant à celle-ci une coloration violette.

Nous avons essayé d'effectuer l'opération avec de l'alcool absolu. Pour cela 2^{gr}, 45 (1 mol.) d'acide chloranilique ont été dissous dans 150 cc. d'alcool absolu et versé dans 20 cc. du même liquide contenant 2^{gr}, 16 (2 mol.) de phénylhydrazine en solution. Il s'est formé un précipité gris perle très volumineux à peine teinté de rouge qui, placé sous le microscope, se présente en fines aiguilles incolores. Le produit a été lavé à trois reprises à l'alcool absolu et rapidement desséché dans le vide. Il a donné à l'analyse C, 50.58; Cl, 16.63; Az, 13.87 0/0.

La formule précédente que nous avons attribuée au premier corps brun exige : C, 50.82; Cl, 16.70; Az, 13.17 0/0.

Le nouveau produit gris obtenu dans l'alcool absolu a donc la même composition centésimale que le produit brun de l'alcool à 40°. Nous désignerons respectivement ces deux corps par les lettres α et β .

Le dérivé α paraît se décomposer sans fondre sous l'influence de la chaleur. Récemment préparé et encore humide, il ne tarde pas à prendre une coloration rouge; mais à l'état sec il se conserve sans altération.

Les résultats analytiques nous ont fait penser que les deux produits étaient isomères entre eux. Leur infusibilité ne permet malheureusement pas d'affirmer d'une façon absolue cette isomérisie. Toutefois nous avons pu transformer le dérivé α en dérivé β ; il a suffi pour cela de le mettre au contact de l'alcool à 90°. La coloration grise fait place à la coloration rouge brun et la transformation des cristaux peut être suivie au microscope. Le nouveau produit

de cette réaction offre le même aspect cristallin que le corps β . Ces faits expliquent la coloration rouge que prend le dérivé α lorsqu'il est humide, on l'abandonne à l'air également humide. Mais si la transformation du produit gris en produit brun est facile, il est regrettable que jusqu'à présent nous n'ayons pu observer la transformation inverse, ce qui démontrerait l'isomérisation d'une façon très nette.

N° 18. — Sur les constituants de l'essence de petit-grain
par MM. Eug. CHARABOT et L. PILLET.

Nos récentes recherches analytiques sur l'essence de petit-grain (1) nous ayant fourni des résultats peu concordants avec les données que nous possédions antérieurement sur cette essence, nous nous sommes proposés d'en reprendre l'étude.

L'essence de petit-grain était en effet connue comme un produit légèrement dextrogyre et nous-mêmes avons eu l'occasion de constater que l'essence originaire du Paraguay déviait faiblement vers la droite le plan de polarisation, et que cette même essence était légèrement moins soluble dans l'alcool à 80° que les divers échantillons d'essence de petit-grain distillés par nous à Cannes. A de semblables écarts entre les propriétés physiques des essences que nous avons étudiées et les propriétés physiques des essences préparées par nous et de celles examinées antérieurement, devaient correspondre des différences de composition, au moins au point de vue quantitatif.

Il nous a paru intéressant de rechercher ces différences, d'identifier d'une façon rigoureuse les constituants rencontrés dans une essence authentique, de fixer les proportions de ces divers constituants et d'étudier, en particulier, la portion alcoolique qui joue au point de vue du parfum, un rôle très important.

Dans la matière première (feuilles et jeunes pousses du *Citrus bigaradia*) employée pour la préparation des essences sur lesquelles nous avons opéré, toutes les oranges ont été soigneusement éliminées, afin d'obtenir réellement le produit élaboré par les feuilles, précaution que l'on ne prend jamais.

Les constantes physiques de l'essence de petit-grain ont été indiquées dans une note précédente; nous ne les rappellerons pas. Nos divers échantillons mélangés nous ont donné un produit déviant de $-5^{\circ}34'$, à la température de 15°, et renfermant 61 0/0 d'éthers.

(1) CHARABOT et PILLET, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 49, p. 853.

L'essence a été saponifiée par ébullition avec la quantité théorique de potasse alcoolique, en ayant soin de réduire à son minimum la durée de l'ébullition pour ne point modifier le pouvoir rotatoire du linalol contenu dans l'essence. Après refroidissement et addition d'eau, l'huile a été décantée et séchée. Elle avait comme pouvoir rotatoire $-9^{\circ}, 15'$. Cette augmentation du pouvoir rotatoire s'explique par le fait que l'éther acétique du linalol gauche — et nous verrons que l'essence en contient — est plus faiblement lévogyre que le linalol lui-même.

Dans la solution alcaline, nous avons pu caractériser l'acide acétique par son sel d'argent.

L'huile saponifiée, pesant 310 gr., a été soumise à la distillation fractionnée sous la pression normale. Nous avons obtenu :

I.	Avant 185°	20 ^{gr}	déviant de $-9^{\circ} 40'$
II.	Entre $185-195^{\circ}$	31	— $-12,45$
III.	— $195-197^{\circ}$	14	— $-13,00$
IV.	— $197-200^{\circ}$	110	— $-13,30$
V.	— $200-210^{\circ}$	55	— $-9,40$
VI.	— $210-220^{\circ}$	24	— $-6,48$
VII.	— $220-232^{\circ}$	20	— $+0,20$
VIII.	Résidu et perte.....	36	— "

Le pouvoir rotatoire a été mesuré à l'aide de tubes 100 mm.

A 232° des vapeurs blanches et lourdes se dégagent; c'est alors que nous avons arrêté la distillation. Dans le résidu se trouvent des cristaux sur lesquels nous reviendrons plus loin.

Passons en revue les principales fractions.

Il nous a été impossible, même par des fractionnements multiples, de recueillir, au-dessous de 185° , un produit présentant un point d'ébullition fixe. Après plusieurs rectifications le produit passant avant 185° pesait à peine 11 gr. et déviait encore de $6^{\circ} 56'$, vers la gauche ce qui montre que l'essence de petit-grain indigène ne renferme pas de limonène en quantité appréciable.

Ce terpène ayant été signalé par MM. Tiemann et Semmler parmi les constituants de l'essence de petit-grain, nous l'avons recherché dans une essence américaine qui déviait de $+0^{\circ} 12'$ le plan de polarisation de la lumière. Après un seul fractionnement, la portion distillant avant 190° avait comme pouvoir rotatoire $+7^{\circ} 40'$. Nous avons pu, dans cette fraction, caractériser nettement le limonène droit par le point de fusion de son tétrabromure.

Ainsi, c'est sans doute à la présence du limonène dans l'essence américaine qu'il faut attribuer les différences qui existent entre les

propriétés physiques de cette essence et celles de l'essence française.

Si l'on tient compte du soin que nous avons pris d'éliminer toutes les oranges avant d'opérer la distillation des feuilles ; si l'on se rappelle que l'essence d'orange contient une proportion considérable de limonène, on conclura tout naturellement que le limonène est élaboré par les oranges et nullement par les feuilles de l'oranger.

Tous les produits recueillis avant 197° renferment du linalol en proportion notable.

Le produit bouillant entre 197 et 200° est constitué par du linalol à peu près pur. Nous avons fractionné ce liquide jusqu'à pouvoir rotatoire constant afin d'éliminer le mieux possible les impuretés, ce que nous ne pouvions faire à l'aide de la méthode consistant à extraire le linalol au moyen de l'anhydride phtalique, à cause de la présence du géraniol. Le linalol, purifié comme nous venons de le dire, possédait les constantes physiques suivantes :

Point d'ébullition sous 76 ^{mm}	197-198°
Densité à 15°	0,8699
Pouvoir rotatoire ($l = 100^{\text{mm}}$)	— 13° 40'
Indice de réfraction	$n_D = 1,4612$

d'où l'on déduit, pour le pouvoir rotatoire spécifique et la réfraction moléculaire :

$$[\alpha]_D = -15^\circ, 72,$$

$M = 48,5$ (calculée pour $C^{10}H^{18}O$, avec deux doubles liaisons, 48,87).

L'identification du linalol a été complétée en le transformant en citral par oxydation au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique.

La fraction bouillant entre 220 et 232° renferme presque exclusivement du géraniol que nous avons pu extraire à l'état de pureté à l'aide du chlorure de calcium et transformer en citral par oxydation.

Le linalol avait d'ailleurs été signalé dans l'essence de petit-grain par MM. Tiemann et Semmler, le géraniol par Passy. Ces deux alcools y existent à l'état d'éthers acétiques et, si l'on tient compte de la saponification qui s'opère lorsqu'on distille l'essence avec de la vapeur d'eau, on est en droit d'admettre que le géraniol et le linalol ne se trouvent pas à l'état libre dans la plante.

L'étude des fractions bouillant entre 200 et 220° nous a montré que ces fractions sont des mélanges de linalol et de géraniol ne

renfermant pas de proportions notables de substances étrangères. Sil en est réellement ainsi, le pouvoir rotatoire de la fraction V correspond à un mélange de 70 0/0 de linalol et 30 0/0 de géraniol. Nous avons constitué de toutes pièces un semblable produit et nous avons dosé, comparativement, par acétylation et saponification successives, l'alcool dans ce mélange et dans la fraction V. On sait qu'un tel dosage, lorsqu'il s'agit du linalol, n'a rien de rigoureux ; il nous a fourni, en effet, des nombres très faibles, mais peu différents dans les deux cas, nous en avons conclu que les deux substances étaient sensiblement identiques.

Une opération analogue a été faite sur la fraction VI ; nous avons trouvé qu'elle renfermait, comme l'indique son pouvoir rotatoire, 50 0/0 de linalol et 50 0/0 de géraniol.

Ainsi, tous calculs faits, l'essence de petit-grain extraite des feuilles contient, après saponification :

Linalol gauche $[(\alpha)_D = -15^{\circ},72]$	70-75 %
Géraniol.....	15-10

Le résidu abandonne, après refroidissement, une substance solide cristallisant dans l'éther de pétrole et dont nous n'avons pu faire l'analyse à cause du peu de matière dont nous disposons.

Enfin, la partie liquide de ce résidu renferme un produit donnant la réaction des sesquiterpènes, signalée par M. Wallach.

N° 19. — Sur l'essence de lemon-grass ; par M. H. LABBÉ.

M. F. Tiemann [*Bull. Soc. chim.*, (3) t. 20, n° 23] (1) a publié récemment une analyse de l'essence de lemon-grass. Elle était faite dans le but de prouver qu'il n'existe dans cette huile qu'un aldéhyde, le citral, et, par suite, que la préparation de l'ionone faite à partir d'elle directement, ou du citral commercial qui en est exclusivement extrait, fournissait une cétone pure ; exempte de tout mélange. Dans ce but, l'essence avait été soumise à tous les traitements caractéristiques connus :

- 1° Traitement au bisulfite ;
- 2° Extraction par la semi-carbazide ;
- 3° Traitement indiqué par Dœbner (formation d'acide citryl- β -naphto cinchoninique).

Ayant tout récemment publié une méthode de séparation du citronnellal et du citral (1) et ayant eu à effectuer une analyse de l'essence de lemon-grass, dont les résultats me paraissent diffé-

rents de ceux de M. Tiemann, j'ai cru intéressant de reprendre très soigneusement cette étude.

Dans ce but, 100 gr. d'essence ont été agités pendant 2 1/2 heures avec un volume égal de bisulfite saturé frais et une petite quantité d'éther ordinaire qui facilite la formation des cristaux. Les cristaux ont été dissous dans l'eau, lavés très soigneusement à l'éther, et cette solution éthérée recueillie, on a précipité la solution aqueuse par une solution concentrée de chlorure de baryum. Le précipité, assez important, a été lavé plusieurs fois à l'eau, mis en digestion aqueuse pendant 12 heures, lavé à l'alcool et enfin à l'éther; son poids sec était de 18 gr. Les eaux-mères de ce précipité ont été également recueillies.

a) Le précipité a été traité par la potasse alcoolique à 5 0/0 qui le décompose immédiatement; par extraction à l'éther, on a obtenu environ 6 gr. d'une huile à odeur absolument caractéristique de citronnellal et présentant tous les caractères habituels. La théorie aurait exigé au moins 8^{gr},5 d'aldéhyde par saponification — mais, comme je l'ai déjà signalé, la régénération du citronnellal à partir du composé barytique est très délicate et ne s'effectue jamais d'une façon quantitative.

b) La solution aqueuse décomposée par la potasse aqueuse en présence d'éther a fourni une notable quantité de citral.

Pour m'assurer que ce citral était parfaitement pur et ne contenait plus d'aldéhyde étrangère, je l'ai recombinau au bisulfite.

La combinaison cristallisée blanche, séchée sur plaque poreuse, a été dissoute dans l'eau et traitée à nouveau par BaCl². On a obtenu un précipité blanc qui, brûlé sur le platine, ne présente plus que de minimes traces de matière organique.

Le dosage suivant effectué sur le sel, séché dans le vide sec à poids constant, résout d'ailleurs la question : 0^{gr},1314 de matière ont fourni 0^{gr},0630 de Ba, calculé pour bisulfite de Ba, 45.82; trouvé, 46.83.

Le sulfite de Ba exigeant 63,1 0/0 de Ba, on voit que le sel analysé est du bisulfite de Ba souillé d'un peu de sulfite.

On peut donc affirmer que le citral régénéré de sa combinaison après précipitation par le chlorure de baryum est absolument pur et exempt de citronnellal.

c) La solution éthérée primitive contenant les produits non combinés au bisulfite après évaporation, accuse un poids de 40 gr. ce qui donne pour la quantité d'aldéhyde, combinée par première agitation, 60 0/0. Ce résidu a été ensuite agité à nouveau avec du bisulfite. Après un traitement identique, la quantité non combinée

s'est réduite à 24 gr., ce qui donne une proportion de 76 0/0 d'aldéhydes réellement extraites. En tenant compte de la petite quantité qui reste non combinée et qui a été retrouvée en partie au fractionnement ultérieur, on arrive à la proportion de 84-85 0/0 indiquée comme probable par M. Tiemann, mais qui doit se décomposer ainsi :

Citral.....	76-77 %
Citronellal.....	7-8

Le citral extrait par deuxième agitation est d'ailleurs, après régénération de sa combinaison, très sensiblement exempt de citronellal, dont la combinaison sulfurique plus facile à former a été trouvée pour la plus grande part, dans la première extraction.

Pour achever l'analyse complète de l'essence, M. Tiemann ayant signalé la présence probable d'une petite quantité de géraniol, j'ai chauffé le résidu de 24 gr. avec 20 gr. d'anhydride phthalique et 18 gr. de benzène cristallisable. Après purification par le savon de soude (Flatau et Labbé, *C. R.*, 13 juin 1898) (1), j'ai obtenu 65^{gr.},5 d'éther phthalique. Cette réaction se faisant avec un rendement moyen de 80-90 0/0 la portion de géraniol existant dans l'essence de lemon-grass examinée peut être évaluée à environ 4 0/0.

Le résidu non combinable, soit environ 20 gr. fractionné, régénère encore une petite quantité d'un liquide à odeur de citral (environ 4 gr.) passant vers 200-220° à la pression ordinaire ; on obtient également 3 à 4 gr. d'un liquide passant à 170-180° à la pression ordinaire, et qui par l'odeur et les propriétés semble être de la méthyl-hepténone.

Enfin, ce résidu, soit environ 8 à 9 gr., n'a pas été étudié.

1° 20. — Composition de l'eau des puits situés sur les bords de la mer (baie de la Somme, Le Crottoy) ; par M. P. GUICHARD, chimiste à Meudon.

De nombreuses analyses ont déjà montré que l'eau des puits n'a généralement aucun rapport de composition avec l'eau des rivières et des mers. J'ai montré moi-même que cinq puits creusés sur les bords de la Somme, à Montières-les-Amiens, avaient comme degré hydrotimétrique 22,5; 32; 22; 34,5; 22,5, alors que l'eau de la Somme avait pour degré 34.

En 1890, j'ai eu l'occasion de faire l'analyse de l'eau de deux

puits de la commune de Crottoy, situés sur les bords de la baie de la Somme.

L'eau dite du puits sucré a donné les chiffres suivants :

Degré hydrotimétrique.....	56
— — (après ébullition).....	26
Résidu sec par litre.....	1,20
Chaux.....	0,37
Chlore.....	0,14
Acide sulfurique monohydraté.....	0,12

L'eau du puits dit de *la Galette* a donné :

Degré hydrotimétrique.....	60
— — (après ébullition).....	40
Résidu sec par litre.....	2,30
Chaux.....	0,32
Chlore.....	0,81

(*L'eau dans l'Industrie*, p. 100.)

Plus récemment, j'ai cru qu'il serait intéressant de faire l'analyse de l'eau de ces puits à différentes époques; ils suivent, en effet, les variations de niveau de la mer, ce qui pourrait faire supposer une communication entre la mer et ces puits, ce que la faible quantité relative du chlore ne permet pas de supposer. A certains moments, la baie de Somme se trouve tout à fait à sec (*morte eau*), et en même temps les puits sont également taris et on ne peut avec la pompe retirer qu'avec beaucoup de peine quelques gouttes d'une eau laiteuse, en quantité tout juste suffisante pour l'analyse; puis, à mesure que la mer reprend son niveau, l'eau revient dans les puits et redevient claire et abondante. Evidemment, ce n'est pas la faible quantité d'eau de mer qui pénètre par infiltration à travers le sable qui produit ces variations; on doit supposer que les nappes souterraines sont soumises, elles aussi, aux influences lunaires et qu'elles subissent les mêmes variations que la mer elle-même.

J'ai cru intéressant de faire le dosage du chlore de plusieurs de ces eaux, en prenant des échantillons à plusieurs époques. Les premiers échantillons ont été pris le jour de la *morte eau*, les échantillons n° 2, trois jours après et les échantillons n° 3 encore trois jours plus tard, lorsque la mer avait repris son niveau normal.

Ces résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	OBSERVATIONS.
de la mer...	NaCl = 0,4472	NaCl = 0,4582	NaCl = 0,4816	L'eau contient très peu de chaux carbonatée, une quantité notable de chaux totale, plus de sulfate dans n° 1 que dans n° 3, une quantité notable de fer au minimum.
ans une creusé sur la M. Pon-	NaCl = 16,0301	NaCl = 11,9812	NaCl = 19,05	Plus de chaux carbonatée que le précédent, la quantité augmente de 1 à 3, de même pour la chaux totale. Les sulfates augmentent également à mesure que la mer monte (de 1 à 3). Ils sont très abondants quand la mer est pleine, moins de fer que le précédent.
et la même creusé ré-ment plus de la mer.	"	"	NaCl = 0,852	Beaucoup de carbonate de chaux et de chaux totale, traces légères de sulfate.
de la mer...	NaCl = 2,4768	NaCl = 1,2389	NaCl = 0,6194	Plus de chaux carbonatée que le puits sucré, la quantité ne varie pas dans les 3 échantillons d'une manière appréciable, la chaux totale est très abondante et ne varie pas sensiblement. Des traces seulement de sulfates et moins de fer que dans les précédents

a. — L'eau de la mer contenait au moment de la mer pleine (n° 3) NaCl = 23,7216.

N° 21. — Sur quelques appareils pour l'électrolyse; par M. J. RIBAN.

Electrodes pour la détermination de la densité des courants.

On sait que, dans l'analyse électrolytique, la quantité la plus importante à connaître, en même temps que la constitution intime l'électrolyte, est la densité du courant, c'est-à-dire l'intensité courant traversant l'unité de section de l'électrolyte ou, si l'on veut, passant par l'unité de section de l'électrode considérée. On désigne habituellement cette densité sous la forme :

$$ND_{10} = \frac{i}{S},$$

i représentant l'intensité du courant, en ampères, dans le fil conducteur, et S la surface de l'électrode traversée par le courant exprimée en décimètres carrés. On a ainsi ce que l'on est convenu d'appeler la densité normale (1), ND_{100} , rapportée au décimètre carré, qui permet de calculer l'intensité du courant nécessaire dans un fil conducteur pour toute autre surface d'électrode similaire.

Mais il y a lieu d'observer que les chiffres donnés par les expérimentateurs sont afférents au genre d'électrodes employées par chacun d'eux et, suivant la forme de celles-ci, la densité du courant n'est pas la même dans les diverses portions de surfaces considérées, le dépôt ne peut donc y être homogène. Lorsqu'il s'agit d'électrodes coniques, ou bien représentées par deux cylindres concentriques, les divergences sont encore plus grandes, la densité du courant étant bien différente entre les surfaces en regard et celles qui ne le sont pas, où une partie du dépôt se forme également; tout au plus peut-on admettre alors une densité moyenne peu significative et, en tout cas, inapplicable à d'autres formes d'électrodes.

Lorsque l'on veut déterminer la densité des courants avec quelque exactitude, il est nécessaire d'avoir des appareils présentant des formes géométriques dont les surfaces soient aisément mesurables et traversées, en tous leurs points, par des courants de même intensité.

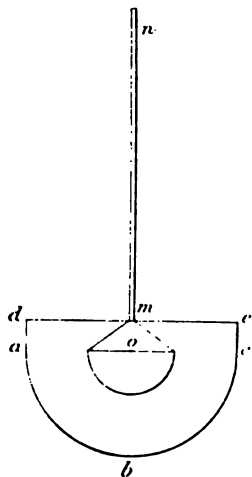


Fig. 1.

La disposition la plus rationnelle, pour les dosages électrolytiques, consisterait à prendre comme électrodes une capsule hémisphérique dans laquelle serait placée une capsule, également hémisphérique, d'un diamètre un peu moindre et disposée à une hauteur telle que son centre coïnciderait avec celui de la première. Mais le faible intervalle qui reste entre les deux surfaces ne peut recevoir que peu de liquide, circonstance toujours défavorable en analyse; aussi l'appareil n'est-il pratique qu'à la condition de diminuer beaucoup le diamètre de la capsule intérieure.

L'appareil que j'ai fait construire dans cet ordre d'idées consiste en une capsule de platine, généralement cathode, constituée par une

(1) L'expression, densité normale, serait plus judicieusement applicable à la densité rapportée au centimètre carré, conformément au système C. G. S.

partie exactement hémisphérique *aocb* (fig. 1) de 7 centimètres de diamètre et surmontée d'une partie cylindrique *acde* de même diamètre et de 1 centimètre de hauteur.

Dans l'intérieur de cette capsule on dispose une demi-sphère, anode, de 3 centimètres de diamètre, surmontée d'un cône de 1 centimètre de haut soudé, au moyen de platine, d'une part à la demi-sphère, de l'autre à une tige creuse *mn* qui sert à maintenir le système central à une hauteur convenable et de telle sorte que les centres *o* des sphères, périphérique et centrale, coïncident exactement. Le liquide électrolytique occupant le volume compris entre les deux surfaces concentriques, l'épaisseur de la tranche liquide traversée par le courant est ainsi constante; il en est dès lors de même de l'intensité dans toutes les sections, sauf près de la surface du liquide. L'appareil électrolytique idéal serait représenté, non pas comme ici par des demi-sphères, mais par deux sphères concentriques, disposition irréalisable.

La forme hémisphérique convexe de l'anode facilite le départ des gaz qui tendent à s'y accumuler et régularise dès lors l'action du courant. En outre, la forme conique de sa partie supérieure même vers le bain électrolytique, soit directement, soit si l'on fait usage d'un jet de pissette, les gouttelettes de liquide projetées sur les gaz au cours de l'électrolyse.

C'est ce genre d'appareil auquel on devra recourir de préférence, l'on veut déterminer, avec quelque exactitude, les densités de courants. La hauteur du liquide dans la capsule devra s'arrêter au plan horizontal *aoc*.

Supports pour électrodes.

Beaucoup d'expérimentateurs emploient pour chaque électrode deux supports distincts à tige métallique, sur laquelle peuvent se mouvoir des bras, de longueur fixe, munis de bornes à leur extrémité. Ce système est le plus souvent encombrant et inutile, plus il exige le décapage fréquent de la tige métallique implantée sur le pied, qui doit rester conductrice, et il ne se prête pas des mouvements suffisamment variés. Toutefois, ce système présente l'avantage de ne réclamer que les supports ordinaires de nos laboratoires.

J'emploie de préférence un seul pied, mais alors à tige isolante (verre fig. 2 et 3), sur laquelle se meuvent des bras *susceptibles de prendre les positions les plus variées*. Chacun de ces bras (fig. 3) est constitué par deux tubes métalliques AB et CD, croisés

à angle droit. Le premier tube pouvant glisser sur la tige de verticale et y être fixé par une vis d'arrêt U; le second travers une tige de laiton TT, susceptible de glisser dans le sens versal et de tourner autour de son axe; une vis d'arrêt V pour fixer dans une position déterminée. A l'une des extrémités de la tige est soudée une borne P destinée à pincer le fil suspendu l'électrode; le trou de cette borne porte une encoche latérale

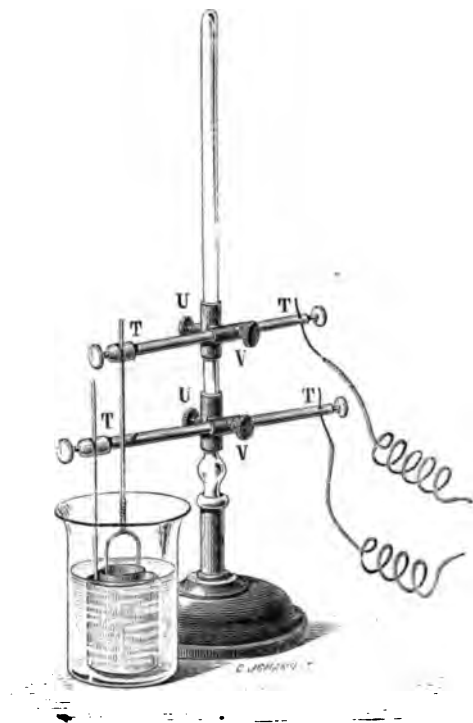


Fig. 2

permettant la sortie facile de l'électrode; il est taillé, en outre, sous la forme de V pour le bon calage du fil. L'autre extrémité de la tige est percée d'un trou O avec vis de pression, pour recevoir l'électrode amenant le courant. La faculté de pouvoir faire glisser transversalement la tige et de lui communiquer aussi divers mouvements de rotation et de translation permet d'assurer la verticalité des électrodes, ou leur parallélisme, et un bon centrage entre elles dans les bains. L'appareil est, en outre, peu encombrant. Il y a fort longtemps que j'ai fait réaliser cette disposition par M. Cha

constructeur, pour mon laboratoire, où elle est depuis couramment en usage.

J'ai fait terminer aussi quelques-unes de ces tiges transversales par une petite pince à ressort, dont les surfaces de pression sont

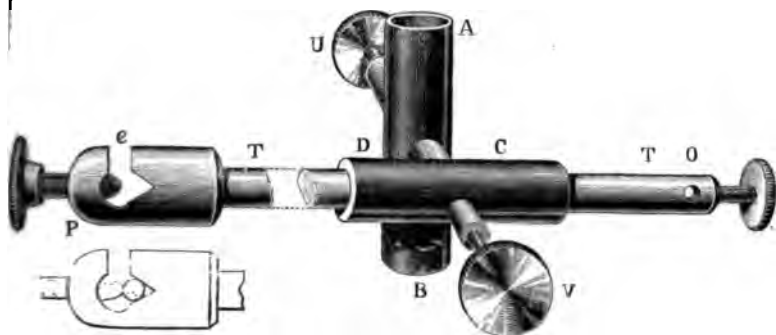


Fig. 3.

faciles à décaper et qui ne déforment pas les fils suspenseurs par écrasement comme les vis de pression. Ces pinces (*fig. 4*) rappellent, en miniature, celles qui supportent certaines burettes de Mohr.

Lorsque l'on veut effectuer l'électrolyse dans une capsule ou dans un creuset, on supprime l'un des bras ci-dessus et on lui

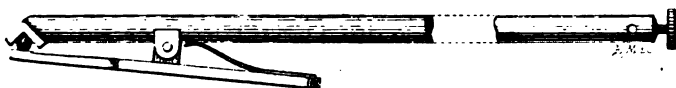


Fig. 4.

substitue, comme à l'ordinaire, un anneau métallique fixe pour supporter la capsule. Le bras à mouvements multiples, que nous venons de décrire, sera encore ici très avantageux pour obtenir un bon centrage de l'anode suivant l'axe de la capsule et, en même temps, le parallélisme des surfaces.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur la nature des parois semi-perméables; J. MIJERS (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 177). — D'après Ostwald, les parois semi-perméables peuvent être considérées comme des cribles à ions et assimilées au point de vue électrolytique à des conducteurs métalliques. Les expériences de l'auteur infirment ces deux hypothèses; si, en effet, dans une cuve électrolytique à sulfate de cuivre où plonge l'anode, on place un cylindre de verre fermé par une paroi semi-perméable [$\text{Cu}^2\text{Fe}(\text{CAz})^6$] et renfermant de l'eau acidulée où est plongée la cathode en platine, on voit se former un dépôt de cuivre sur cette dernière. D'autre part, les expériences de l'auteur montrent que les parois semi-perméables sont des conducteurs d'une nature tout à fait spéciale, car le cation ne perd pas sa charge en les traversant et les précipités qui forment ces parois ne conduisent pas le courant par le transport de leurs ions.

E. E. BLAISE.

Sur quelques relations entre les énergies lumineuses et les énergies chimiques, et sur les déplacements entre l'oxygène et les éléments halogènes; BERTHELOT (*C. R.*, t. 127, p. 795; 21.11.98). — L'auteur publie des expériences de longue durée (5 mois) relatives aux réactions de l'oxygène sur l'iode et sur les hydracides et actions réciproques. — *Iode et oxygène*. I^2O^5 ou $10\text{I}^2\text{H}$ sont décomposés lentement en leurs éléments sous l'influence de la lumière solaire, à la temp. ordinaire, ainsi que sous l'influence d'une temp. élevée. Cette action n'est réversible à aucune temp., ni sous l'action de la lumière solaire, laquelle ne change donc pas O en ozone, car celui-ci, s'il était présent, oxyderait immédiatement l'iode. Mêmes résultats en présence d'une petite quantité d'eau. — *Brome et oxygène*. Le brome et l'oxygène libre ne se combinent pas; le chlore et même le brome décomposent l'eau à froid en dégageant O. La réaction du brome, nulle à l'obscurité, est sensible au soleil. Réciproquement, HBr est décomposé par O, même à froid à la lumière solaire, quand l'hydracide est en solution concentrée.

G. ANDRÉ.

Peroxyazotate et bioxyde d'argent; E. MULDER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 129; voir *Bull. Soc. Chim.*, t. 17, p. 1033). — Le peroxyazotate d'argent, par ébullition prolongée avec l'eau, se décompose en oxygène, azotate d'argent et bioxyde d'argent Ag^2O^2 . Pour obtenir ce dernier, on chauffe le peroxyazotate avec de l'eau à 60-80° pendant 15-20 heures et on lave le résidu qui constitue le bioxyde d'argent. Cet oxyde est sol. dans AzO^3H concentré; il se dissout également dans SO^4H^2 qu'il colore en brun. En présence de l'eau, ces solutions sont décomposées.



Le bioxyde d'argent possède la couleur du graphite.

La décomposition précédente vérifie la formule attribuée par l'auteur au peroxyazotate d'argent.



E. E. BLAISE.

Sur un oxyde de fer tétrahydraté; W. SPRING (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 222). — Cet oxyde s'obtient en précipitant à froid une solution étendue de chlorure ou de sulfate ferrique par l'ammoniaque et abandonnant le précipité à la dessiccation à l'air libre. C'est un corps vitreux qui perd de l'eau par dessiccation sur l'acide sulfurique.

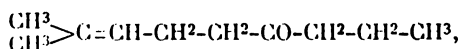
E. E. BLAISE.

Action de l'eau sur l'acroléine bibromée; C. A. LOBRY de BRUYN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 259). — L'auteur pense avoir obtenu l'aldéhyde glycérique en chauffant au B.-M. le 2,3-dibromopropanal avec un grand excès d'eau. Le corps formé constitue une huile réduisant la liqueur de Fehling, fournissant une osazone et se polymérisant au bout de quelques jours. E. E. BLAISE.

Points de solidification des acides stéarique et palmitique et de leurs mélanges; L. E. O. de VISSER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 182). — L'auteur a repris les expériences de Heintz sur ce sujet et a établi une courbe donnant la teneur 0/0 en acide stéarique, d'après les points de fusion des mélanges. Cette courbe présente deux points d'inflexion, l'un correspondant à un mélange renfermant 54 0/0 d'acide stéarique et l'autre à un mélange contenant 47,5 0 0 de cet acide. La tangente en ce dernier point est parallèle à l'axe des abscisses, et la partie solidifiée du mélange a la même composition que le mélange lui-même. E. E. BLAISE.

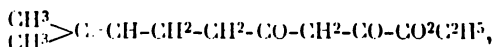
Dérivés de la méthylhepténone naturelle ; Georges LEBLANC
(*C. R.*, t. 127, p. 763 ; 14.11.98). — *Diméthylhepténone*. — S'obtient en faisant réagir le sodium sur un mélange d'éther acétique et de méthylhepténone naturelle. La distillation dans le vide permet d'enlever l'acétylméthylhepténone (Eb. 115° sous 15 mm.). Le résidu, rectifié après traitement par la potasse faible, fournit une substance à fonction acétonique qui bout à 172-174° (H=16 mm.). Ce corps est formé par l'union de 2 mol. de méthylhepténone avec élimination de 1 mol. d'eau : $(C^8H^{14}O)^2 - H_2O = C^{16}H^{26}O$; l'auteur en continue l'étude.

Méthylnonénone (2,2,6). — L'acétylméthylhepténone sodée, traitée par C^2H^5I , fournit un dérivé éthylyé bouillant à 133-135° (H=15 mm.). Cette dicétone traitée par KOH aqueuse donne une cétone nouvelle : la *méthylnonénone* :



laquelle bout à 203-205° (H=750 mm.).

Ether méthylhexénone pyruvique. — 1 mol. de méthylhepténone naturelle et 1 mol. d'éther oxalique ajoutées à de l'alcool refroidi contenant 1 atome de sodium fournissent une liqueur qui brunit rapidement. On traite par l'eau, on épuise la solution sodique par l'éther, on filtre, on acidifie par l'ac. acétique. Les gouttelettes huileuses qui ont pris naissance sont dissoutes dans l'éther ; on distille celui-ci et on verse le résidu dans de l'acétate de cuivre : il se fait un abondant pp. cristallin. On purifie par dissolution dans l'alcool. Ce sel $(C^{12}H^{17}O^3)^2Cu$ se dissout dans SO^4H^2 dilué ; l'huile qui se sépare bout à 164-165° (H=16 mm.) et répond à la formule $C^{12}H^{18}O^4$. Ce corps a pour constitution, d'après son mode de formation :



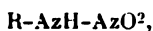
c'est donc le *2-méthyl-6-8-dione 2-nonénoate d'éthyle* ou *ether méthylhexénone pyruvique*. G. ANDRÉ.

Action de l'acide sulfurique sur les nitramines et isonitramines aliphatiques ; A. P. N. FRANCHIMONT et H. UMBGROVE
(*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 287). — Les dérivés métalliques des nitramines acides, quelle que soit la nature du métal, réagissent comme les nitramines elles-mêmes avec l'acide sulfurique à 40 0/0 : l'azote est éliminé totalement à l'état de Az^2O , tandis que se for-

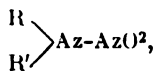
ment l'alcool dérivé du radical alcoylé et le carbure non saturé correspondant (sauf dans le cas où ce radical est un méthyle).

Avec les nitramines neutres, il n'y a pas de réaction apparente, mais si on dilue la liqueur, il se dégage des vapeurs nitreuses et, après neutralisation, cette liqueur réduit la solution cupro-potassique.

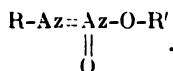
Quant aux isonitramines neutres, elles sont décomposées avec la plus grande facilité; on obtient du protoxyde d'azote et deux alcools dont celui qui dérive de l'alcoyle fixé à l'azote peut fournir en même temps (sauf au cas où c'est un CH_3) le carbure non saturé correspondant. On peut attribuer aux dérivés nitraminiques les constitutions suivantes :



Nitramine acide.



Nitramine neutre.



Isonitramine neutre.

E. E. BLAISE.

Sur un nouveau sucre accompagnant la sorbite; Camille VINCENT et J. MEUNIER (*C. R.*, t. 127, p. 760; 14.11.98). — Les auteurs ont trouvé dans les eaux-mères de la préparation de la sorbite un nouvel alcool polyatomique, une *octite* dont les dérivés cristallisent facilement, mais qui elle-même demeure jusqu'ici incristallisable. Son *acétal* cristallise en aiguilles fusibles à 230° , solubles dans CHCl_3 et C_6H_6 bouillants, dans l'alcool à 90° . L'acétal de la sorbite ne cristallise pas. L'acétal dibenzoïque de la nouvelle substance a pour formule $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_8(\text{C}_7\text{H}_5)_2$; l'octite est donc : $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_8$. Le pouvoir rotatoire spécifique rapporté à la substance sèche est de : $\alpha_D = -3^\circ, 42$, celui de la sorbite est de : $\alpha_D = -1^\circ, 73$. Cette octite donne une acétine saturée cristallisée, fusible à 114° .

G. ANDRÉ.

Sur le phène tribromé-1.3.5-triiodé-2.4.6; C. ISTRATI (*C. R.*, t. 127, p. 519; 10.10.98). — On traite 250 gr. de phène tribromé-1.3.5 par 300 gr. d'acide sulfurique dans un appareil à reflux; on chauffe à raison de 10 heures par jour pendant 6 à 7 jours en ajoutant peu à peu 200 gr. d'iode. Puis on verse dans l'eau et on laisse déposer. Le corps solide qui reste est un mélange de dérivés iodés du phène tribromé. La masse pulvérisée est traitée par $\text{KOH}, \text{H}_2\text{O}$, puis séchée. On l'épuise à l'éthanol, puis au chloroforme. Il reste alors le phène tribromé-1.3.5-triiodé-2.4.6. C'est un corps jaune d'or, fondant à 322° , difficilement attaquant par

AzO³H fumant. KOH alcoolique à chaud le détruit immédiatement en laissant la forme primitive des cristaux qui deviennent jaune grisâtre et ne contiennent pas d'iode.

G. ANDRÉ.

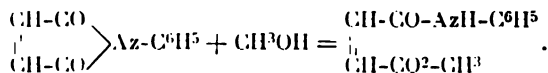
Sur les acides nitrobenzoïques ; A. F. HOLLEMAN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 247). — L'auteur a déterminé à diverses températures la solubilité des trois isomères dans l'eau. Conformément à la loi de Nernst, la solubilité subit une diminution lorsqu'on opère sur les mélanges ortho + para et méta + para; contrairement à cette loi, elle s'accroît pour le mélange ortho + méta, fait qui semble explicable par l'existence d'une combinaison chimique entre ces deux isomères.

E. E. BLAISE.

Dérivés halogénés nouveaux du gayacol et du vératrol ; H. COUSIN (*C. R.*, t. 127, p. 759; 14.11.78). — L'auteur, en faisant agir directement le chlore sur une solution chloroformique de gayacol, obtient le *gayacol trichloré* C⁷H⁵Cl³O². Aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, fondant à 114-115°. — Le *vératrol trichloré* C⁸H⁷Cl³O² a été préparé en faisant agir CH³I sur le corps précédent en présence de KOH alcoolique, ou bien par l'action de CH³I et de KOH alcoolique sur une pyrocatechine trichlorée obtenue antérieurement par l'auteur. Ce corps fond à 68-69°. — Le *gayacol dibromé* C⁷H⁵Br²O² a été obtenu par l'action du brome sur une solution chloroformique de gayacol; l'action de CH³I et de la potasse alcoolique change ce corps en *vératrol dibromé*. — Le *gayacol tétrabromé* C⁷H⁴Br⁴O² a été obtenu en dissolvant le gayacol dans SO⁴H² et, après 24 heures de contact, ajoutant du brome en excès, à froid d'abord, puis à la temp. du bain-marie. Fond à 160°. — Le *vératrol tribromé* C⁸H⁷Br³O² s'obtient en traitant le gayacol tribromé par CH³I + KOH alcoolique. Fond à 83-84°.

G. ANDRÉ.

Action de l'acide chlorhydrique et de l'alcool méthylique sur quelques aniles ; S. HOOGWERFF et W. A. Van DORP (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 197). — En faisant réagir l'acide chlorhydrique en solution dans l'alcool méthylique sur les aniles maléique, succinique et monochlorosuccinique les auteurs ont obtenu des éthers-anides correspondants.



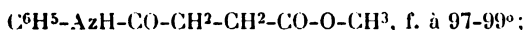
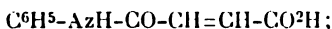
La succinimide et son dérivé benzylé, la camphorimide, la

limide et la phthalanile ne donnent pas cette réaction
 $\text{H}^5\text{-AzH-CO-CH=CH-CO}^2\text{-CH}^3$, f. à 77-79°. Soluble dans
 sol, l'éther, l'acétone, assez soluble dans le benzène, peu
 de dans la ligroïne. L'eau bouillante le transforme en anile

lique puis phénylaspartique

$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5\text{-AzH-CH-CO} \\ | \\ \text{CH}^3\text{-CO} \end{array} \text{Az-C}^6\text{H}^5.$$

potasse fournit l'acide phénylamidé correspondant

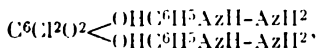


E. E. BLAISE.

tion de l'acide azotique réel sur quelques amides aroma-
is; H. J. TAVERNE (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 190; voir
Soc. Chim., t. 17, p. 1044). — Si au lieu d'opérer à 0° on
 ue la réaction a la température ordinaire et si on la prolonge,
 oupe amidogène est attaqué : -AzH^3 donne Az^2O ; -AzH-CH^3
 it Az^2O et $\text{AzO}^3\text{-CH}^3$ et $\text{-Az(CH}^3\text{)}^2$ donne de la diméthyl-
 nine. En même temps le noyau aromatique est nitré; avec les
 és de l'acide benzoïque, la nitration s'effectue en méta et en
 , mais on n'obtient pas de composé dinitré; au contraire,
 les dérivés des acides phénylacétique, phénylpropionique et
 ides p. nitrés il y a formation de composés dinitrés en ortho-
 par rapport à la chaîne latérale. Les dérivés de l'acide m.-ni-
 zoïque ne se nitrent pas, dans les mêmes conditions.

E. E. BLAISE.

tion de la phénylhydrazine sur l'acide chloranilique;
SCOMPS (*C. R.*, t. 127, p. 665; 31.10.98). — On dissout dans
 51 à 80° 1 mol. d'ac. chloranilique et on verse goutte à
 : cette solution dans 3 mol. de phénylhydrazine dissoute elle-
 : dans l'alcool. Après 24 heures, une masse cristalline s'est
 ée : on l'essore, on la lave à l'alcool, on la dessèche dans le
 on obtient ainsi des prismes rhombiques microscopiques ré-
 nt à la formule



gue à celle décrite par différents auteurs pour les combinaisons
 énylhydrazine, avec la phloroglucine, l'hydroquinone ou l'or-

G. ANDRÉ.

Combinaisons de la phénylhydrazine avec les sels halogénés des métaux alcalino-terreux; J. MOITESSIER (*C. R.*, t. 117, p. 722, 7.11.98). — L'auteur décrit les combinaisons : $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Az}^2\text{H}_2$, $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{Az}^2\text{H}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrI}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{Az}^2\text{H}_3$. La phénylhydrazine ne se combine pas avec les fluorures alcalino-terreux; elle se combine au contraire avec certaines fluorures de la série magnésienne, notamment le fluorure de zinc. L'auteur décrit une combinaison d'oxalate de zinc et de benzoate avec la phénylhydrazine.

G. ANDRÉ.

Sur le mode de formation de l'indigo dans les procédés d'extraction industrielle. Fonctions diastasiques des plantes indigofères; L. BRÉAUDAT (*C. R.*, t. 127, p. 769; 14.11.98). — L'*Isatis tinctoria* ainsi que le *Polygonum tinctorium* contiennent, d'après Schunck, un glucoside, l'indican, décomposable en indigo et indigluceine. Il semble donc que tous les indigofères contiennent tous le même glucoside dédoublable sous l'influence d'une fermentation spéciale. L'auteur s'adresse aux feuilles d'*Isatis alpina* qui contiennent de l'indican et donnent de l'indigo. Chauffées à 110°, ces feuilles ne produisent pas d'indigo; elles en fournissent quand elles sont mises au contact d'eau chloroformée, donc les microorganismes ne jouent aucun rôle utile dans la formation d'indigo bleu. La plante contient une diastase hydratante dédoublant l'indican en indigo blanc et indigluceine et une oxydase qui transforme l'indigo blanc en indigo bleu à la faveur d'un alcali. G. ANDRÉ.

Sur une quinoléine diiodée; C. ISTRATI (*C. R.*, t. 127, p. 520; 10.10.98). — A 200 cc. de quinoléine bien refroidie, on ajoute, par petites portions, 100 cc. SO_4H_2 , puis, en 4 fois, et en attendant chaque fois 3 ou 4 jours, 50 gr. d'iode. On chauffe pendant 10 heures par jour avec un appareil à reflux et cela pendant dix ou quinze jours. La réaction a lieu comme avec le phène. On verse le tout dans beaucoup d'eau. Il se forme un dépôt brunâtre et ensuite un petit dépôt blanc. On filtre. Le pp. est formé de deux corps : les *fran-céines iodées de la quinoléine* qu'on enlève par la potasse dans laquelle elles se dissolvent et une partie, insoluble dans KOH, qu'on dissout dans l'alcool et qui représente une quinoléine diiodée C_9AzI_2 fondant à 164-165° et donnant avec les acides des sels dissociables par l'eau. Le liquide filtré contient de la quinoléine et de la quinoléine monoiodée fondant à 101-102°. G. ANDRÉ.

Sur la solubilité du camphre; C. ISTRATI et A. ZAHARIA (*C. R.*, t. 127, p. 557; 17.10.98). — Le camphre se dissout dans

l'acide chlorhydrique, il y est plus soluble à froid qu'à chaud. Une solution, faite à 15° dans HCl, a donné dans un tube de 10 centimètres $[\alpha]_D = +1,7$. HCl saturé de camphre à 0° donne une solution sirupeuse contenant 40 gr. 276 de camphre dans 100 cc. de solution.

G. ANDRÉ.

Recherche et présence d'un ferment soluble protéohydrolytique dans les champignons; Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (*C. R.*, t. 127, p. 666; 31.10.98). — Les auteurs ont fait agir sur du lait dégraissé des macérations de champignons divers obtenues en triturant ces champignons avec du sable et de l'eau chloroformée (2 p. d'eau, 1 p. de champignons), puis filtrant jusqu'à ce que le liquide passe clair. On met donc en contact 40 cc. de lait dégraissé avec 20 cc. de macération soit telle qu'elle est, soit chauffée. Après l'expérience, on dose la caséine restante non attaquée. Les essais ont été effectués sur deux champignons : *Amanita muscaria* et *Clitocybe nebularis*. Dans les deux cas, les 5/6 de la caséine ont disparu au contact de la macération crue : celle-ci contenait alors des peptones provenant de la digestion de la caséine, comme les auteurs l'ont reconnu, ainsi que de la tyrosine qui a été décelée par la coloration noire que ses solutions prennent à l'air quand on les additionne d'un liquide qui renferme ce ferment oxydant que l'on trouve dans beaucoup de champignons. Ces champignons contiennent donc un ferment soluble protéohydrolytique analogue, sinon identique, à la trypsine ou caséase. Rien de semblable n'a eu lieu dans les opérations effectuées avec des macérations chauffées.

G. ANDRÉ.

Matières colorantes ferrugineuses des terrains de sédiment; W. SPRING (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 202). — Etude sur l'origine et la formation des divers minéraux ferrugineux.

E. E. BLAISE.

Efflorescences salines des murs; H. Van ERP (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 266). — L'auteur a constaté que beaucoup d'efflorescences murales sont exemptes de nitrates et de nitrites et qu'elles renferment essentiellement du carbonate et du sulfate de sodium.

E. E. BLAISE.

Recherche et dosage de la gélatine dans les gommes et substances alimentaires; A. TRILLAT (*C. R.*, t. 127, p. 724; 7.11.98). — L'auteur a antérieurement montré que la formaldéhyde insoluble

bilisait les matières albuminoïdes par la chaleur : il utilise cette propriété pour la recherche et le dosage de la gélatine en général et spécialement de la gélatine ajoutée par fraude dans les gommés ou les substances alimentaires. On recherche la gélatine dans la gomme arabique en dissolvant dans l'eau la matière. On filtre, on évapore à sirop et on ajoute 1 gr. d'aldéhyde formique, on évapore de nouveau. Le résidu est repris par l'eau bouillante qui dissout la gomme inattaquée et les produits solubles. La gélatine insolubilisée forme un dépôt abondant, d'aspect corné. Au lieu de filtrer, on laisse décanter le liquide dans une éprouvette allongée. Au bout de 24 heures, le liquide surnageant le pp. est décanté ; quant au pp., on le lave à l'eau bouillante, on le sèche et on le pèse.

Si on veut doser la gélatine en présence de l'albumine ou de matières albuminoïdes coagulables par la chaleur, on commence par séparer ces produits en portant à l'ébullition. F. ANDRÉ.

Dosage volumétrique de l'acide borique ; COPAUX (C. R., t. 127, p. 756 ; 14.11.98). — On ne peut employer, pour doser volumétriquement l'ac. borique libre en solution aqueuse, un alcali. Les borates alcalins, sauf les métaborates, sont, en effet, dissociés par l'eau. Quand il y a saturation théorique, la liqueur contient, à l'état d'équilibre, un mélange d'ac. borique, de borax, d'alcali libre. Aussi la teinte finale de l'indicateur employé, quel qu'il soit, est-elle influencée par ces actions contraires et le virage n'est pas net. Or il a été montré que le titrage de l'ac. borique s'effectue exactement si, à la liqueur, on ajoute un certain volume de glycérine, de mannite, d'alcool polyatomique en général. Que l'on ajoute une goutte d'une dissolution d'ac. borique à une solution concentrée de mannite, le mélange, primitivement neutre, rougira nettement le tournesol ; l'addition d'un grand excès d'eau fait disparaître l'acidité. En versant 1 mol. de borax $\text{B}^1\text{O}_7\text{Na}^2.10\text{H}^2\text{O}$ dissous dans une solution concentrée de mannite en excès, la mannite s'empare de l'un des acides boriques du borax en formant un éther et laisse le métaborate $\text{B}^2\text{O}^3\text{Na}^2\text{O}$, en même temps le tournesol accuse l'acidité de la liqueur en telle proportion que 1 équiv. Na^2O le ramène à la neutralité ; un excès d'eau fait disparaître l'acidité. Mais, en liqueur concentrée, la saturation par un alcali, en présence d'un indicateur, est aussi nette que s'il s'agissait d'un acide fort. M. Copaux soumet cette réaction à une étude détaillée ; il conclut que son exactitude est très grande, mais il faut déterminer le titre de l'alcali, non pas sur un acide fort, mais sur BO^3H^3 pur et sec. Cette opération peut être pratiquée avec une solution alcoolique de soude et

servir à la détermination très précise du bore dans les éthers boriques à condition de titrer l'alcali sur BO^3H^3 dissous dans l'alcool. — L'auteur emploie, comme alcool polyatomique à mélanger aux liqueurs, la glycérine (2 vol.) dissoute dans 1 vol. d'alcool destiné à fluidifier celle-ci. On dissout la matière pesée dans 5 cc. d'eau, on colore par 2 gouttes d'hélianthine, on sature par SO^4H^2 ou HCl titré jusqu'à virage rose et on déduit la quantité d'alcali. A cette liqueur contenant l'acide borique déplacé par l'acide fort on ajoute un volume connu de glycérine alcoolisée égal à deux fois le volume de la liqueur, on additionne de 2 gouttes de phthaléine et on verse NaOH titrée jusqu'à apparition de la teinte rose. On prend ensuite un poids connu ($0^{\text{r}},5$) de BO^3H^3 que l'on dissout dans un volume d'eau égal à la somme des volumes d'eau, d'acide et d'alcali employés dans l'opération précédente; on ajoute même quantité de glycérine que précédemment, on sature par NaOH en présence de phthaléine et l'on en déduit la valeur de 1 cc. de soude en bore ou ac. borique. Le rapport des volumes de soude versés dans les deux opérations permet de déterminer la richesse de la matière en acide borique.

G. ANDRÉ.

Dosage des sucres diabétiques par le polarimètre, par le coefficient de réduction et par la fermentation; Frédéric LANDOLPH (*C. R.*, t. 127, p. 765; 14.11.98). — Continuant ses recherches sur les urines diabétiques, l'auteur montre que les sucres diabétiques se présentent sous trois formes différentes au moins : 1^o Sucre dont le pouvoir réducteur sur la solution de Fehling est sensiblement égal, mais plutôt inférieur, à celui du sucre de raisin; son produit de réduction est jaune et la détermination du coefficient de réduction par voie sèche donne sans des résultats rapides et sûrs. La détermination polarimétrique répond sensiblement au titrage par la solution de Fehling. CO^2 obtenu par fermentation répond aux indications de la liqueur cupre-potassique et à celles du polarimètre. 2^o Sucre réduisant 1 fois 1/2 plus que le sucre de raisin. Le polarimètre indique une quantité de sucre bien moindre que la réduction. CO^2 trouvé par fermentation correspond à la quantité de sucre trouvée par réduction aussitôt après fermentation, laquelle est achevée au bout de 9 heures; mais le volume final de CO^2 , obtenu au bout de 2, 3 ou 4 jours, correspond à la quantité de sucre indiquée par le polarimètre. Ce sucre réduit en rouge vil. 3^o Sucre dont la molécule réduit deux fois plus que celle du sucre de raisin. Le polarimètre indique moitié moins de sucre que la réduction. CO^2 ,

obtenu par fermentation, répond à la quantité de sucre obtenue par la réduction. Ce sucre réduit en rouge violacé ; il caractérise le diabète aigu.

G. ANDRÉ.

Caractérisation du sucre de l'urine des diabétiques ; LE GOFF (*C. R.*, t. 127, p. 817; 21.11.98). — L'auteur extrait de l'urine des diabétiques du glucose pur en évaporant à sirop l'urine dans le vide. Ce sirop, abandonné dans un lieu frais, se prend en masse cristalline au bout d'une quinzaine de jours. On lave cette masse à l'alcool à 90° froid, on dissout dans l'alcool à 95° bouillant, on filtre sur du noir animal, on fait cristalliser dans le vide. Les cristaux ont pour formule $C^6H^{12}O^6 \cdot 11H^2O$; ce glucose est fermentescible, réducteur, dextrogyre; $\alpha_D = +49^{\circ}, 46$ pour $C^6H^{12}O^6 + \frac{1}{2}H^2O$. L'osazone fond à 230°. Ce glucose transformé en acide gluconique donne un sel de calcium dont le pouvoir rotatoire est de : $\alpha_D = +6^{\circ}, 53'$; celui du gluconate de calcium pur est de : $\alpha_D = +6^{\circ}, 13'$. Le sucre de l'urine est donc bien le glucose d.

G. ANDRÉ.

Utilisation, par les plantes, de l'acide phosphorique dissous dans les eaux du sol ; Th. SCHLÆSING fils (*C. R.*, t. 127, p. 820; 21.11.98). — Les dissolutions du sol sont extrêmement pauvres en acide phosphorique ; malgré cette pauvreté, l'auteur montre qu'elles peuvent servir aux plantes comme source de phosphore. A cet effet, on fait végéter des plantes variées dans des sols de grès stériles et incapables de fournir à ces plantes l'ac. phosphorique dont elles ont besoin. En arrosant avec des dissolutions contenant des quantités de PO^4H^3 de l'ordre de celles qui existent dans les terres arables : 0,5, 1 et 2 millig. par litre, les plantes se développent très bien.

G. ANDRÉ.

Appareil pour déterminer la densité des substances pulvérulentes ; G. I. W. BREMER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 263). — Sorte de volumétre pour la description duquel on se reportera à l'original.

E. E. BLAISE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 13 JANVIER 1899.

Présidence de M. RIBAN.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. KAYSER, docteur ès sciences, directeur du laboratoire des fermentations à l'Institut national agronomique, 9 *bis*, rue d'Assas;

M. PHILIPPE (Louis), préparateur au Muséum, 41, rue Censier;

M. MASSON, 2, rue de Lisbonne;

M. THOMPSON (Albert), chimiste, 51, rue de Passy;

M. BIDET (Félix), 8, rue des Ecoles.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. SCHMITT, docteur en médecine à Paris, 6, rue Villersexel, présenté par MM. A. GAUTIER et CHASSEVANT;

M. PAIX-SÉAILLES (Charles), étudiant ès sciences, 25, rue Lauriston, présenté par MM. BÉHAL et MOUNEYRAT.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. GESCHÉ (L.), pharmacien, préparateur, 73, rue de la Porte-d'Anvers, à Gand, présenté par MM. FRIEDEL et DELACRE;

M. GRIGNARD (Victor), chef des travaux de chimie générale à la Faculté des sciences de Lyon, présenté par MM. BARBIER et LÉSER;

M. le Dr JACINTHO ARRUDA, médecin à Ponta Delgada (île Saint Michel), Açores via Lisbonne, présenté par MM. JOAO ROCHA et LEPIERRE;

M. LONG, directeur de l'usine des lampes électriques, à Alfortville, présenté par MM. HANRIOT et PABST.

On procède aux élections :

M. HANRIOT est nommé président.

M. ENGEL et MEUNIER sont nommés vice-présidents.

M. BERTRAND est nommé secrétaire pour deux ans.

M. MOUREU est nommé vice-secrétaire pour deux ans.

MM. RIBAN, ANDRÉ, LE BEL, ADRIAN sont nommés membres du Conseil.

MM. BUISINE et SEYEWETZ sont nommés membres du Conseil non résidents.

En conséquence le Conseil pour 1899 est formé de la façon suivante :

Président : M. HANRIOT.

Vice-Présidents : MM. FRIEDEL, GRIMAU, ENGEL et MEUNIER.

Secrétaires : MM. A. BÉHAL et BERTRAND.

Vice-Secrétaires : MM. HÉBERT et MOUREU.

Trésorier : M. A. PETIT.

Archiviste : M. A. DESGREZ.

Membres du conseil :

MM. MOISSAN,	MM. DE CLERMONT,
GAUTIER,	AUGER,
BOURGEOIS,	RIBAN,
ETARD,	ANDRÉ,
CARNOT,	LE BEL,
LINDET,	ADRIAN.

Membres du Conseil non résidents : MM. HALLER, SABATIER, BUISINE et SEYEWETZ.

M. LE BEL dépose, au nom de la commission des finances composée de MM. HERRAN, LE BEL et MAQUENNE, le projet de budget.

BUDGET PRÉVU POUR 1899

Recettes.

Revenu du capital.....	9,975
Cotisations.....	21,000
Vente de tables.....	200
Abonnés (395 $\times$ 27).....	10,665
Annonces.....	300
Total.....	42,140

Dépenses.

ire.....	4,500
.....	1,000
.....	600
èque.....	900
écaire.....	300
nces.....	200
on (on a payé 4,008 fr. en 1898).....	6,000
nnuelle.....	1,000
.....	1,500
ments aux journaux scientifiques.....	500
des rédacteurs.....	500
ivers.....	650
rements.....	250
es.....	180
blanc.....	250
e pour table décennale.....	1,500
les membres.....	1,100
ion (150 feuilles).....	16,950
és divers.....	150
me de conférences.....	1,000
on du catalogue de la bibliothèque.....	200
sement de la dette.....	2,000
es imprévues.....	910
Total.....	42,140

IOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.**- Action du bibromure d'acétylène sur la pyrocatechine en présence des alcalis; par M. Ch. MOUREU.**

pyrocatechine, en réagissant sur le bromure d'éthylène en présence des alcalis, fournit l'éthane-pyrocatechine $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup O-CH^3 \\ \diagdown O-CH^3 \end{matrix}$; j'ai récemment ce composé en détail (1). J'ai voulu voir si

le bibromure d'acétylène $\text{CHBr}=\text{CHBr}$ se comporterait vis-à-vis de la pyrocatéchine d'une façon analogue, et conduirait au composé

encore inconnu $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{cases} \text{O}-\text{CH} \\ \text{O}-\text{CH} \end{cases}$.

Préparation du bibromure d'acétylène. — Voici le mode opératoire que j'ai adopté après quelques essais; c'est une modification du procédé de Sabanejeff, avantageuse au point de vue pratique (1).

Un mélange de tétrabromure d'acétylène (300 gr.) et d'alcool à 95° (150 gr.) est refroidi vers 4 ou 5°, et additionné peu à peu de poudre de zinc (100 gr.). La réaction s'effectue avec dégagement de chaleur, et il faut munir le ballon où se fait l'expérience d'un réfrigérant à reflux. Après une demi-heure de contact, on filtre et on lave avec de l'alcool (75 cc. environ) la poudre de zinc en excès en recueillant l'alcool de lavage; le tout est reçu dans un excès d'eau acidulée par l'acide sulfurique, qui redissout le précipité blanc formé. L'huile qui apparaît en même temps est soigneusement lavée à l'eau et distillée après dessiccation sur le chlorure de calcium. On recueille directement, entre 110 et 116°, 110 gr. de bibromure d'acétylène; le produit, redistillé, passe entièrement à 110-112°. Il reste un faible résidu de tétrabromure d'acétylène ayant échappé à la réaction.

Les rendements sont de 69 0/0 du rendement théorique.

Action sur la pyrocatéchine en présence des alcalis. — On met en présence une molécule de bibromure d'acétylène, une molécule de pyrocatéchine et deux molécules d'alcali. Il y a réaction, mais non dans le sens prévu. Nulle à froid, la réaction s'effectue avec violence sous l'influence de la chaleur, quelquefois même avec explosion. Qu'on emploie l'alcali en solution aqueuse ou en solution alcoolique, que la liqueur alcaline soit étendue ou concentrée, il se forme rapidement, à chaud, de l'acétylène bromé $\text{CH}\equiv\text{CBr}$, qui s'enflamme spontanément à l'air, avec production d'une épaisse fumée.

La pyrocatéchine disodée ou dipotassée réagit donc sur le bibromure d'acétylène en éliminant de l'acide bromhydrique, comme le ferait un alcali libre, et l'éthène-pyrocatéchine ne se forme pas.

Des composés du genre de l'éthène-pyrocatéchine peuvent prendre naissance dans des réactions toutes différentes de la précédente; nous le montrerons prochainement.

(1) SABANEJEFF, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 216, p. 252. — AUSCHUTZ, *Bericht* t. 12, p. 2075.

N° 23. — Sur la glyoxal-dipyrocatéchine;
par M. Ch. MOUREU.

Comme suite au travail que je poursuis sur les dérivés de la pyrocatechine à fonction éther-oxyde ou acétal, j'ai été conduit à faire réagir sur ce diphénol le tétrabromure d'acétylène $C^2H^2Br^4$ en présence des alcalis. Un produit de condensation très bien défini prend naissance dans cette réaction.

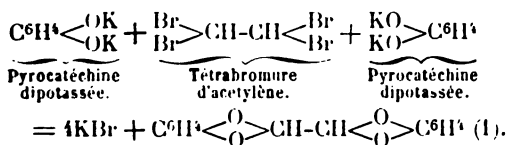
On ajoute peu à peu le tétrabromure d'acétylène (1 mol.) à un mélange de pyrocatechine (2 mol.), de potasse (4 mol.), et d'eau (1/4 environ du poids de potasse), agité sans cesse et maintenu à une température voisine de 60°. La réaction est très vive; il se dégage des gaz en abondance. On chauffe finalement à reflux au bain d'huile pendant 4 heures; la masse refroidie est alors additionnée d'un excès de lessive de potasse ou de soude, et soumise à l'action d'un courant de vapeur d'eau. Les divers composés phénoliques restent dans la solution alcaline, et une substance huileuse, neutre, s'entraîne lentement et va se condenser dans le réfrigérant sous la forme de masses blanches, complètement insolubles dans l'eau.

Le produit cristallise dans l'alcool en feuillets minces, légers, fondant à 88-89°, et répondant à la formule $C^{14}H^{10}O^4$.

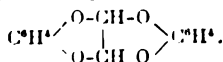
Analyses. — Substance, 0^{gr}, 2176; H²O, 0^{gr}, 0884; CO², 0^{gr}, 5579 — soit en centièmes, trouvé : H, 4,5; C, 69,9. — Substance, 0^{gr}, 2353; H²O, 0^{gr}, 0989; CO², 0^{gr}, 6088 — soit en centièmes, trouvé : H, 4,6; C, 69,9 — calculé : H, 4,1; C, 69,4.

Cryoscopie. — On a opéré en solution benzénique : substance, 1^{gr}, 0225; benzène, 20 gr.; congélation du benzène pur à 4°, 29; congélation de la dissolution à 5°, 355; abaissement 1°, 065; M trouvé, 235; M calculé, 242.

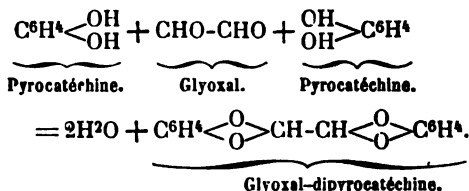
Le produit $C^{14}H^{10}O^4$ a pris naissance dans l'action du tétrabromure d'acétylène sur la pyrocatechine dipotassée, conformément à l'équation suivante :



† C'est arbitrairement que nous adoptons cette formule de constitution, plus naturelle que cette autre également possible



Ce nouveau composé apparaît ainsi comme un produit de condensation normal et régulier du glyoxal et de la pyrocatéchine nous l'appellerons *glyoxal-dipyrocatéchine*, mot qui rappelle plus exactement la constitution du corps que le mot éthane-dipyrocatéchine qu'on pourrait également lui donner



Hydrolyse de la glyoxal-dipyrocatéchine.

S'il en est ainsi, la glyoxal-dipyrocatéchine, en tant que diacétal glyoxalique de la pyrocatéchine, doit pouvoir être dédoublée par les agents d'hydratation en pyrocatéchine et glyoxal.

En fait, après avoir chauffé à reflux, pendant 24 heures, glyoxal-dipyrocatéchine (5 gr.) avec de l'acide sulfurique dilué 50° (100 gr.), on trouve bien, dans l'eau d'hydrolyse, de la pyrocatéchine, facile à reconnaître à ses caractères réducteurs et à ses réactions colorées, mais point de glyoxal.

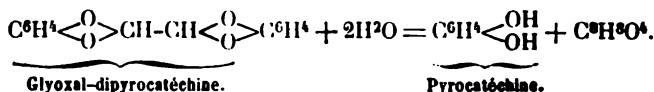
Par contre, la liqueur acide, en se refroidissant, abandonne des lamelles cristallines qui, après purification par cristallisation, présentent sous la forme de feuilletés blancs nacrés, légers, fusibles à 130-131°.

La formule de ce composé déduite de son analyse et de son poids moléculaire est $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^4$.

Analyse. — Substance, 0^{gr}, 3665; H^2O , 0^{gr}, 1746; CO^2 , 0^{gr}, 7 — soit en centièmes, trouvé : H, 5.3; C, 57.4 — calculé pour $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^4$; H, 4.8; C, 57.1.

Ébullioscopie. — L'opération a été faite en solution dans l'acétone. Substance, 2^{gr}, 1793; acétone 30 gr.; ébullition de l'acétone à 56°, 60; ébullition de la dissolution à 57°, 36; élévation 0°, 76; M trouvé, 160; M calculé, 168.

D'après ces données, l'hydrolyse de la glyoxal-dipyrocatéchine sera représentée par l'équation suivante :



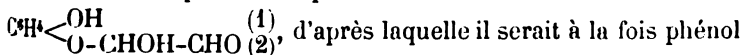
Constitution du produit d'hydrolyse $C^8H^8O^4$.

Établissons maintenant la constitution du composé $C^8H^8O^4$. Le produit est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, peu soluble dans le benzène. S'il est peu soluble dans l'eau à froid, il s'y dissout immédiatement en présence d'un alcali; il décompose même les carbonates alcalins. Il est acide au tournesol, à la phtaléine du phénol, à l'hélianthine et au bleu C4B. Il colore en bleu intense le chlorure ferrique, et la coloration bleue disparaît par l'addition de soude libre ou de soude carbonatée. Il réduit lentement à froid et immédiatement à chaud le nitrate d'argent ammoniacal, sans toutefois colorer le bisulfite de rosaniline.

Chauffé en solution aqueuse, au bain-marie, avec de l'acétate de phénylhydrazine, il fournit une combinaison peu soluble dans ces conditions, et qui, après cristallisation dans l'alcool à 70°, se présente sous la forme d'écailles légères, blanches, rectangulaires, fusibles à 193° avec dégagement gazeux, et répondant à la formule $C^8H^8O^3 \cdot Az^2HC^6H^5$.

Dosage d'azote. — Substance, 0.57, 1311; $r = 13^{\circ}, 3$; $H = 754$; $t = 19^{\circ}$; $a = 1,1403$; Az 0/0, 11.4; calculé, 10.9.

Tenant compte de l'ensemble de ces réactions, j'avais cru d'abord pouvoir admettre pour le composé $C^8H^8O^4$ la formule de constitution



coloration bleue avec le chlorure ferrique), et aldéhyde (propriétés réductives et combinaison phénylhydrazinique); quant à son caractère acide, je l'expliquais par la présence, dans la molécule, d'une quantité relativement considérable d'oxygène, qui devait lui communiquer ses propriétés électro-négatives et rendre acide l'hydrogène de l'oxydryle du groupement ($-\text{CHOH}-$).

Si telle était la constitution du corps, il devrait, soumis à son tour à l'influence des agents d'hydratation, se dédoubler en pyrocatechine et hydrate de glyoxal $\text{CH}(\text{OH})^2 - \text{CHO}$ ou glyoxal $\text{CHO} - \text{CHO}$. Or, si on le chauffe, soit à 100° pendant 24 heures, soit à 140° pendant 2 heures, avec de l'acide sulfurique étendu, le corps demeure complètement inattaqué. La formule ci-dessus est donc inadmissible.

C'est en étudiant l'action de la chaleur sur le produit, que j'ai pu en déterminer la nature et établir sa véritable formule de constitution.

Lorsqu'on le soumet à la distillation sèche, il perd d'abord de l'eau, et rapidement ensuite la colonne thermométrique se fixe à 243° (corr.); où elle reste jusqu'à la fin de l'opération, pendant laquelle il distille une huile incolore, à odeur faiblement aromatique, se concrétant par refroidissement en gros prismes allongés fusibles à 54-56°.

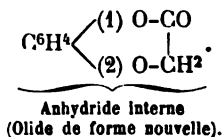
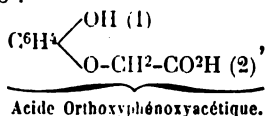
Le nouveau composé est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétone, le benzène, l'alcool méthylique. Sa composition centésimale correspond à la formule $C^6H^6O^3$.

Analyses. — Substance, 0^{gr}, 3607; H^2O , 0^{gr}, 1455; CO^2 , 0^{gr}, 8492 — soit en centièmes, trouvé : H, 4.5; C, 64.2; calculé : H, 4; C, 64.

Mis en contact avec l'eau, il communique à celle-ci, lentement à froid, immédiatement à chaud, des propriétés acides.

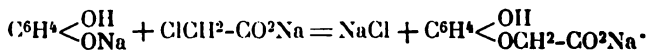
Chauffé avec dix fois son poids d'eau à l'ébullition, il fixe en quelques instants une molécule d'eau, en régénérant le composé $C^6H^6(O^4)$, qui se dépose, par refroidissement de la solution, en beaux cristaux nacrés, fusibles à 130-131°. On se trouve donc en présence d'un véritable anhydride interne.

Dès lors, le produit $C^6H^6O^4$, doit être un acide-alcool ou un acide-phénol, et sa constitution, ainsi que celle de son anhydride interne (olide de forme nouvelle), doivent être représentés par les schémas suivants :



La question a été tranchée par la synthèse directe de l'acide orthoxyphénoxyacétique.

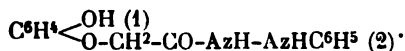
On chauffe à reflux pendant quelques heures, en solution aqueuse, molécules égales de monochloracétate de soude et de pyrocatéchine monosodée; le sel de sodium peu soluble qui prend naissance dans ces conditions, traité par l'acide chlorhydrique, fournit un acide identique par toutes ses propriétés physiques et chimiques avec le précédent.



L'acide synthétique (1) fond, comme le précédent, à 130-131°.

(1) Ce travail était déjà terminé lorsque j'ai eu par hasard connaissance des brevets pris en Allemagne, relativement à la préparation de l'acide (Dr Majert) et de son olide (Dr Tobias) (*Moniteur scientifique*, 1897).

fournit à la distillation sèche une olide distillant à 243° (corr.) et fusible à 54-56°, colore en bleu le chlorure ferrique, réduit le nitrate d'argent ammoniacal, et donne avec la phénylhydrazine la même combinaison fusible à 193°, laquelle, par conséquent, n'est autre que l'hydrazide

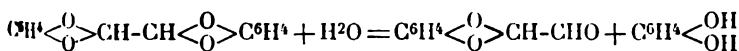


Conclusions.

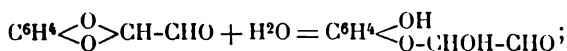
Il est donc démontré, sans aucun doute possible et si surprenant que soit ce résultat, que la glyoxal-dipyrocatechine, diacétal glyoxalique de la pyrocatechine et par conséquent dérivé aldéhydique, fournit, par simple hydratation, un composé à la fois acide et phénol, l'acide orthoxyphén oxyacétique.

Quel est le mécanisme de cette singulière réaction? Nous pouvons l'expliquer en admettant qu'elle se passe en trois phases.

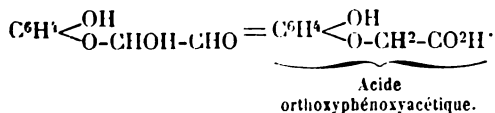
1° Fixation d'une première molécule d'eau sur la glyoxal-dipyrocatechine avec mise en liberté d'une molécule de pyrocatechine et production d'un premier corps intermédiaire, neutre, à fonction aldéhydique;



2° Hydratation de l'aldéhyde et formation d'une aldéhyde-phénol



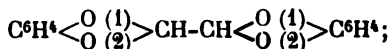
3° Transformation isomérique du nouveau produit, lequel n'est pas stable, en acide orthoxy-phén oxyacétique, par migration moléculaire d'un atome d'oxygène du groupe $\left(\text{C} \begin{array}{l} \text{HO} \\ \text{H} \end{array}\right)$ (II) sur le groupement $\left(\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O} \end{array}\right)$ (I);



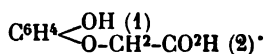
Je me réserve d'étendre cette curieuse transposition moléculaire à quelques autres cas analogues.

N° 24. — Sur l'aldéhyde glyoxal-monopyrocatéchine;
par M. Ch. MOUREU.

D'après le mémoire précédent, l'aldéhyde glyoxal-monopyrocatéchine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} (1) O \\ (2) O \end{smallmatrix} > CH-CHO$ doit nécessairement constituer premier produit intermédiaire de l'hydrolyse de la glyoxal-dipyrocatéchine

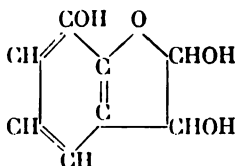


Dès lors, cette aldéhyde, hydrolysée directement, doit four comme la glyoxal-dipyrocatéchine elle-même, l'acide orthoxyphénoxycétique.



Ce qui suit a pour but d'établir l'exactitude de cette conclusion.

Dans un mémoire paru récemment (1), M. Julius Hesse a montré que le composé $C^6H^4 \begin{smallmatrix} (1) O \\ (2) O \end{smallmatrix} > CH-CH \begin{smallmatrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{smallmatrix}$, provenant de l'action du dichloracétal $CHCl^2-CH \begin{smallmatrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{smallmatrix}$ sur la pyrocatéchine disodée, fournit, par hydratation à l'aide de l'acide sulfurique étendu, une substance répondant à la formule brute $C^8H^8O^4$. Celle-ci fond à 131°, est soluble dans les alcalis, facilement soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et l'éther; très soluble dans le benzène; en outre, elle colore en bleu intense le chlorure ferrique. M. Hesse représente ce corps par une formule de constitution d'après laquelle il l'envisage comme un dérivé trihydroxylé de la coumarone.



Si l'on se reporte à la note précédente (2), on verra que les caractères de l'acide orthoxy-phénoxycétique, $C^6H^4O^4$, sont précisément ceux du corps de M. Hesse : même point de fusion, même

(1) *Comptes rendus*, t. 127, p. 276.

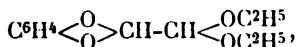
(2) *D. ch. G.*, p. 598.

coloration avec le chlorure ferrique, même solubilité, etc. J'ajouterai que les constantes cristallographiques coïncident très sensiblement, ainsi qu'il résulte de déterminations que M. P. Freundler, sur ma demande, a bien voulu faire comparativement.

	Produit de M. Hesse. Moyennes.	Acide orthoxyphénoxyacétique. Moyennes.
<i>po</i> ₁	68° 38'	68° 49'
<i>mp</i>	76,32	77,35
<i>mo</i> ₁	82,10	82,30
<i>mn</i>	55,40	54,51

Il est donc certain que le corps de M. Hesse n'est pas un dérivé de la coumarone, mais est identique avec l'acide orthoxyphénoxyacétique.

Ce résultat démontre la proposition énoncée ci-dessus relativement à l'hydratation de l'aldéhyde glyoxal-monopyrocatechine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CH-CHO$; il justifie, en outre, l'explication donnée antérieurement du mécanisme de l'hydrolyse de la glyoxal-dipyrocatechine. Si l'aldéhyde glyoxal-monopyrocatechine, en effet, n'a pu être isolée ni par M. Hesse, ni par moi, il est évident qu'elle marque la première phase de l'hydratation du composé



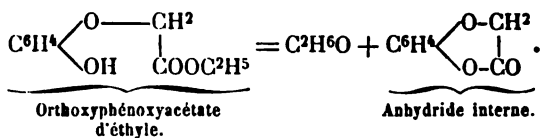
lequel n'est autre que l'acétal diéthylique correspondant, et que, par suite, les produits de l'hydrolyse finale des deux composés doivent être identiques.

N° 25. — Sur l'acide orthoxyphénoxyacétique et sur l'acide phène-orthodioxycacétique; par M. Ch. MOUREU.

Cette note résume un certain nombre de faits qui ont été observés au cours du travail décrit dans les deux mémoires précédents, et qui ne sont pas en relation immédiate avec ce travail.

1° L'ac. orthoxyphénoxyacétique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \diagdown \\ O-CH^2-CO^2H \end{smallmatrix}$ ⁽¹⁾, dont il a été parlé dans un des mémoires précédents, n'est pas un acide phénol proprement dit; le carboxyle n'y étant pas directement fixé sur le noyau aromatique, le corps est, en réalité, un acide acétique substitué.

Son éther éthylique s'obtient aisément en chauffant à reflux, en solution alcoolique, molécules égales de monochloracétate d'éthyle et de pyrocatechine monosodée. Ce corps est facilement décomposable par la chaleur en alcool et anhydride interne.



Nous avons vu que l'acide orthoxyphénoxyacétique avait, comme beaucoup de phénols, la propriété de donner, en solution aqueuse, une coloration bleue avec le chlorure ferrique, et que la coloration disparaissait par l'addition d'un alcali ou d'un carbonate alcalin. En étudiant de près la réaction, j'ai constaté qu'elle pouvait servir de base au titrage alcalimétrique très exact de l'acide. On emploie le chlorure ferrique comme agent colorant; une trace de liqueur alcaline en excès, en faisant disparaître la coloration bleue, marque le terme de la réaction. Voici d'ailleurs comment il convient d'opérer.

On dissout l'acide (0^{gr}, 84) dans de l'eau (30 cc.) chauffée modérément au bain-marie, et on ajoute à la solution une goutte de chlorure ferrique au 100°, qui colore la liqueur en bleu. On fait immédiatement couler goutte à goutte la liqueur alcaline normale, en agitant sans cesse le vase à saturation, jusqu'à ce que la coloration bleue de la liqueur soit remplacée par une coloration jaune rougeâtre. Si l'on opère avec précaution, le virage est produit nettement, à la limite, par une seule goutte de la solution alcaline. Dans deux expériences consécutives, on a trouvé que la quantité d'acide employée était saturée par 5 cc. et par 5^{cc},05 de soude normale, le nombre théorique étant 5 cc.

On voit que la précision des résultats est tout à fait comparable à celle qu'on obtient en employant le tournesol ou la phthaléine du phénol comme indicateur colorant.

2° En même temps que l'acide orthoxyphénoxyacétique un autre acide prend naissance dans la condensation de l'acide monochloracétique avec la pyrocatechine. Les eaux-mères de la préparation laissent déposer, lentement et en petite quantité, une poudre blanche, constituée par de fines aiguilles qui, après cristallisation dans l'eau bouillante, fondent à 172-174°. Ce nouveau composé est un acide bi-

basique, l'acide phène-orthodioxyacétique $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CO}^2\text{H} \\ \diagdown \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ (1)

(2)

Analyse. — Substance, 0^{gr}, 2477; H²O, 0^{gr}, 1016; CO², 0^{gr}, 4844 — soit en centièmes, trouvé : H, 4.5; C, 53.3 — calculé : C, 53.1; H, 4.4.

Titrage acidimétrique. — 1^{gr}, 13 de substance en solution dans de l'eau légèrement chauffée ont saturé 9^{cc}, 7 de soude normale; le chiffre théorique est 10 cc.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Déplacement des métaux par l'hydrogène; Albert COLSON (*C. R.*, t. 127, p. 961; 5.12.98). — L'hydrogène, considéré comme métal volatil, déplace l'argent et le cuivre de leurs composés secs. Cette réaction, qui pourrait être réversible, ne l'est pas, car l'absorption de l'hydrogène augmente avec la température. — *Déplacement à froid de l'argent.* 4 gr. PO⁴Ag³ sec sont enfermés dans une ampoule de 150 cc. pleine d'hydrogène. Au bout d'une semaine de séjour dans une cave obscure (T = 12°), le phosphate a pris une teinte foncée, brune au bout de 3 semaines. L'ampoule, ouverte dans une éprouvette remplie d'hydrogène, absorbe 17 cc. de ce gaz. Abandonnée de nouveau dans l'obscurité pendant deux mois, il y a eu encore absorption de 12 cc. d'hydrogène. Le sel est acide au contact de l'eau; AzO³H étendu, agissant sur lui, abandonne un résidu noir d'argent, en rapport atomique avec le volume de H absorbé.

L'élévation de la température et celle de la pression accélèrent le phénomène. — Le *pyrophosphate d'argent* n'est pas attaqué par H à la température ordinaire; à 100°, l'absorption est très nette. Le *sulfate d'argent* se conduit de même au-dessus de 100°. L'*oxyde d'argent* est décomposé par H dès la temp. ordinaire. La lumière n'active pas beaucoup ces phénomènes; son action n'est cependant pas nulle. — *Sulfate de cuivre et hydrogène.* A la temp. ordinaire, H est son action sur CuSO⁴ sec. Vers 250°, la décomposition se manifeste par une diminution de la pression de l'hydrogène.

G. ANDRÉ.

L'atomicité du bore; Edward FRANKLAND (*C. R.*, t. 127, p. 798; 21.11.98). — L'auteur rappelle qu'il a décrit en 1876 des composés dans lesquels on peut admettre la pentatomicité du bore

et la faculté que ce corps possède, comme le carbone, de s'unir à lui-même.

G. ANDRÉ.

Sur les propriétés de l'aluminium; A. DITTE (*C. R.*, t. 127, p. 919; 5.12.98). — Tous les acides étendus attaquent et dissolvent l'aluminium; l'inaltérabilité apparente de ce métal vis-à-vis des agents précédents tient à ce que ce métal se recouvre d'une couche gazeuse continue fortement adhérente : dans le vide, cette cause protectrice n'existant plus, l'action se poursuit plus ou moins lentement. Les dissolutions salines se conduisent vis-à-vis de l'aluminium d'une façon remarquable. NaCl pourrait donner, à son contact, du chlorure d'aluminium, de la soude et de l'hydrogène, avec un fort dégagement de chaleur (+ 157^{cal},3 pour Al²). Mais la soude et Al²Cl⁶ dissous donneront lieu à une réaction exothermique avec formation de Al²O³ + NaCl (+ 28^{cal},7 pour Al²Cl⁶). Donc, si on immerge une lame d'aluminium dans NaCl dissous, tout revient à l'action du métal sur l'eau; cette réaction, fortement exothermique s'arrête de suite, grâce au dépôt d'une couche de Al²O³ insoluble dans NaCl. Il n'en est plus ainsi si à NaCl on ajoute de l'ac. acétique pour neutraliser le liquide; il se dégage des bulbes d'hydrogène peu adhérentes et le métal se dissout : tous les acides et les sels acides se comportent de même. NaCl peut être remplacé par KCl, KBr, KI; la lenteur de la réaction est d'autant plus grande à froid que l'hydrogène adhère avec plus de facilité à la surface métallique. CaCl².MgCl² se conduisent aussi vis-à-vis de l'aluminium comme NaCl. Les carbonates alcalins en dissolution attaquent l'aluminium avec énergie, avec dégagement d'hydrogène, formation d'aluminate et de bicarbonate alcalins. La réaction s'arrête quand il n'y a plus que du bicarbonate dans la liqueur : l'aluminium n'est pas attaqué en présence d'une solution de bicarbonate alcalin. Les dissolutions d'ammoniaque attaquent l'aluminium, la réaction est exothermique; mais le métal ne tarde pas à se recouvrir d'une couche mince, jaunâtre, très adhérente, supprimant tout contact : la dissolution s'arrête alors.

Ainsi donc, l'aluminium n'est pas un métal inaltérable, et il existe une opposition frappante entre ses qualités réelles et ses propriétés apparentes. Chaque fois que l'enduit protecteur est enlevé, un grand nombre d'agents chimiques dissolvent ce métal. G. ANDRÉ.

Contribution à l'étude des éthers boriques. Propriétés de l'éther triéthylborique; H. COPAUX (*C. R.*, t. 127, p. 719; 7.11.98). — On ne connaît jusqu'à présent que deux genres

d'éthers boriques, les éthers trialcooliques BO^3R^3 , correspondant à l'hydrate BO^3H^3 et les éthers monoalcooliques BO^3R , correspondant au métahydrate BO^3H . Ces derniers sont incristallisables et ne peuvent être distillés, ils n'ont donné à l'analyse que des chiffres médiocres. — L'auteur complète l'histoire du borate triéthylque. La saponification immédiate par l'eau est la caractéristique de ce corps; celui-ci n'offre que des propriétés restreintes par suite de son affinité pour l'eau qui interdit l'emploi de réactifs aqueux. Il perd facilement les éléments de l'oxyde d'éthyle et donne le borate monoéthylque. L'éthylate de sodium en réagissant sur l'éther triéthylborique fournit un composé qui n'est pas un simple produit d'addition, car, traité à 140° par $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$, en tube scellé, il ne donne lieu à aucune réaction. L'auteur pense que,

$$\text{dans ce composé, le bore est pentatomique } \begin{array}{c} \text{B} \equiv (\text{OC}^2\text{H}^5)^4 \\ | \\ \text{Na} \end{array}$$

G. ANDRÉ.

Action de l'acide cyanhydrique sur l'épichlorhydrine; R. LESPIEAU (*C. R.*, t. 127, p. 965; 5.12.98). — On chauffe pendant soixante heures, à 60° , 150 gr. d'épichlorhydrine en matras scellé avec 70 gr. CHAz pur. On reprend par l'éther le contenu du matras et la portion qui s'est dissoute est fractionnée sous une pression de 2 mm. Il passe à $110-111^\circ$ un nitrile dont le poids s'élève à 110 gr., soluble dans l'eau et dont la formule brute est $\text{C}^4\text{H}^6\text{ClOAz}$. Sa constitution est vraisemblablement exprimée par : $\text{ClH}^2\text{Cl}.\text{CHOH}.\text{CH}^2.\text{CAz}$. L'auteur montre que la fonction nitrile de ce corps peut être mise en évidence par la formation d'un éther iminé suivie de la production de l'éther-sel correspondant.

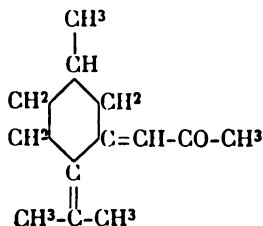
G. ANDRÉ.

Sur la synthèse du phénol par l'acétylène; BERTHELOT (*C. R.*, t. 127, p. 908; 5.12.98). — La transformation de l'acétylène en phénol n'exige qu'une température de 200° environ. On fait passer C^2H^2 dans de l'ac. sulfurique, renfermant environ 1,3 d'anhydride, pendant 18 heures, on étend d'eau, on sature par KOH , on fait cristalliser; il se fait K^2SO^4 et un dérivé sulfoné décrit récemment par M. Schroeter et peu soluble. On ajoute à l'eau-mère son volume d'alcool, ce qui complète l'élimination des sels précédents. L'évaporation de la liqueur au bain-marie laisse un autre sel sulfoné amorphe dont le poids forme environ le quart de celui du premier composé. Il renferme 25,3 0, 0 de potassium : c'est un isomère de l'autre sel, cristallisé et dont la formule brute est $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2.\text{S}^2\text{O}^6\text{K}^2$. L'acétylène-sulfonate de potassium amorphe a été broyé avec son poids d'hydrate de potassium et chauffé dans une atmosphère d'hy-

drogène, à 180-220° pendant 20 minutes. Après refroidissement, on a ajouté un excès de SO^4H^2 étendu et on a distillé. L'eau qui passe en premier renferme une proportion notable de phénol, à odeur spécifique; on l'isole en ajoutant à cette eau un peu de potasse; on évapore la liqueur dans le vide à froid. Sur le sel solide, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique étendu, puis on lave à l'éther; l'évaporation de ce dernier solvant laisse le phénol. On a changé celui-ci, pour le caractériser, en acide picrique, puis en picrate de potassium; on a également effectué sa transformation en isopurpurate de potassium. En somme, le phénol ainsi produit ne dérive pas d'un benzénosulfonate qui proviendrait du benzène formé dans la réaction de l'ac. sulfurique sur l'acétylène; ce n'est que dans la réaction ultérieure de l'hydrate alcalin que le phénol prend naissance : alors seulement la molécule du carbure se triple dans l'acte même de son oxydation.

G. ANDRÉ.

Sur la pulégèneacétone ; Ph. BARBIER (*C. R.*, t. 127, p. 870; 28.11.98). — L'auteur réalise la préparation de cette nouvelle cétone en dissolvant 1/2 mol. de pulégone et 1/2 mol. d'éther acétylacétique dans 100 cc. d'acide acétique cristallisable; il ajoute en 3 ou 4 fois 75 gr. ZnCl^2 fondu et chauffe 10 heures au bain-marie. Le produit de la réaction est traité par l'eau, repris par l'éther et la solution éthérée, bien lavée à l'eau, est distillée. La distillation effectuée dans le vide fournit un corps cristallin, fondant à 72-73° et bouillant entre 148 et 153° ($\text{H} = 8^{\text{mm}}$). Sa formule est $\text{C}^{13}\text{H}^{30}\text{O}$; il donne une oxime $\text{C}^{13}\text{H}^{21}\text{AzO}$ fondant à 134-135°. Cette nouvelle cétone donne de l'iodoforme par l'action de l'hypobromite de sodium et de KI. L'auteur exprime sa formule développée par le schéma :



G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 JANVIER 1899.*Présidence de MM. RIBAN et HANRIOT.*

M. RIBAN ouvre la séance et s'exprime ainsi :

« Messieurs, je tiens à vous remercier encore de tout l'honneur que vous m'avez fait en m'appelant à la présidence pour l'année qui vient de s'écouler, ainsi que du concours que vous m'avez prêté dans l'accomplissement de ma tâche.

« Grâce au dévouement et à l'activité de ses membres, notre Société se montre prospère. L'assiduité à nos séances, l'abondance des communications si intéressantes qui les ont remplies et l'accroissement incessant du nombre de nos adhérents sont la preuve de ce que j'avance.

« Parmi les questions importantes dont la Société a eu à se préoccuper, je signalerai plus particulièrement : le projet de révision des statuts qui sera soumis à votre approbation et le nouveau traité, si avantageux à bien des égards, conclu avec la maison Masson pour l'impression de notre *Bulletin* et que vous avez ratifié. Il est entré en vigueur au 1^{er} janvier 1899.

« Les avantages financiers qui vont résulter de ce traité, ainsi que ceux que nous retirons déjà de la collaboration gratuite au *Bulletin* de quelques membres dévoués, aussi bien que les sages économies auxquelles le Conseil a toujours tenu la main, font que le budget de l'année 1898, qui vient de finir, se solde par un excédent important des recettes sur les dépenses. Le budget prévisionnel pour l'année 1899 se présente dans les mêmes conditions.

« Je remets cette situation entre les mains de mon successeur, M. Hanriot. Je suis heureux d'avoir à le féliciter en même temps de la distinction, toute récente et méritée, que vient de lui accorder le gouvernement.

« Messieurs, M. Hanriot, dans les fonctions de secrétaire général de notre Société, qu'il a remplies durant neuf années, a appris à connaître là, mieux que personne, quels sont les intérêts et les besoins de notre Société; c'est dire que cette nouvelle présidence s'annonce sous d'heureux auspices. »

M. HANRIOT, à son tour, prend la parole en ces termes :

« Je tiens tout d'abord à vous exprimer toute ma reconnaissance pour le grand honneur que vous m'avez fait en m'appelant à la présidence et à vous assurer de tout mon dévouement à notre Société.

« M. Riban vient de vous montrer qu'elle est en pleine voie de prospérité, matérielle et morale, mais je dois ajouter, puisqu'il ne l'a pas dit, qu'il est pour beaucoup dans cet état prospère par les réformes heureuses qu'il a su introduire dans nos finances.

« Il nous reste cependant beaucoup à faire. Nos statuts et notre règlement datent de 1864. Ils ne sont plus en harmonie avec les habitudes et les besoins de notre Société. La commission que vous avez nommée l'année dernière vous proposera bientôt de les modifier pour qu'ils ne soient pas une entrave à notre développement.

« En 1900, Paris sera le rendez-vous des savants de tous pays; nous devons, dès à présent, nous préparer à les recevoir et leur montrer que la Société chimique est restée digne de son vieux renom.

« Enfin, nous aurons à continuer notre besogne de chaque jour, et c'est là surtout que je compte sur votre concours. Que les communications soient nombreuses, les discussions intéressantes, et l'année 1899 verra encore s'accroître la marche en avant de la Société chimique. »

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. SCHMITT, docteur en médecine, 6, rue de Villersexel;

M. PAIX-SÉAILLES (Charles), étudiant ès sciences, 25, rue Lauriston.

Sont nommés membres non résidents :

M. GESCHÉ (L.), pharmacien préparateur, 73, rue de la Porte-d'Anvers, à Gand (Belgique);

M. GRIGNARD (Victor), chef des travaux de chimie générale à la Faculté des sciences de Lyon;

M. le Dr JACINTHO ARRUDA, médecin à Ponta Delgada (Ile Saint-Michel), Açores (via Lisbonne);

M. LONG, directeur de l'usine des lampes électriques, à Alfortville.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. BINET DU JASSONNEUX (Armand), 9, rue Berthollet, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ;

M. AFFAGARD (Gaston), 57, rue de l'Aqueduc, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ.

Est proposé pour être membre non résident :

M. PARRAIN, pharmacien de 1^{re} classe, 12, place Saint-Nicolas, Le Mans, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Un volume de M. Louis Henry, membre de l'Académie royale de Belgique, sur les nitriles alcools aliphatiques et leurs dérivés;

Le second volume du *Recueil de données numériques* de M. Dufet, publié par la Société française de physique.

M. RIBAN fait hommage à la Société d'un volume intitulé : *Traité d'analyse chimique quantitative par électrolyse*, qu'il vient de publier chez Masson et C^{ie}.

M. FREUNDLER offre à la Société un ouvrage qu'il vient de publier en collaboration avec M. J. Dupont, intitulé : *Manuel opératoire de chimie organique*. Cet ouvrage est édité chez Hachette et C^{ie}.

M. A. MOUNEYRAT a appliqué au propane la méthode de chloruration qu'il a indiquée pour la série de l'éthane.

Cette méthode lui a permis de préparer facilement et avec de bons rendements :

Le dichloropropane (1.2) $(\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl})$;

Le trichloropropane (1.1.2) $(\text{CH}_3\text{-CHCl-CHCl}_2)$;

Le tétrachloropropane (1.1.2.3) $(\text{CH}_2\text{Cl-CHCl-CHCl}_2)$;

Un pentachloropropane C_3HCl_5 ;

Un hexachloropropane C_3HCl_6 .

M. HAUSSEY présente à la Société chimique un appareil pour la stérilisation en petit dans les laboratoires, ainsi qu'un dispositif devant servir à maintenir des pressions constantes à l'aide de la trompe à eau.

MM. CHARABOT et PILLET ont étudié l'essence de cerfeuil et constaté que ce produit contient, comme constituant principal, de l'es-

tragol. Les auteurs insistent sur le fait que les dérivés phénoliques à chaîne allylique sont plus fréquents dans le règne végétal que les composés correspondants à chaîne propénylique.

M. MAQUENNE signale une modification qu'il a fait subir au procédé de dosage de l'azote de Kjeldahl; cette modification consiste à remplacer le sulfure de sodium par l'hypophosphite du même métal, qui précipite le mercure en liqueur acide.

M. BRIZARD remet un mémoire sur la composition des osminates.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 25 JANVIER 1899.

Présidence de M. HALLER.

MM. HALLER et MINGUIN, après avoir rappelé ce qu'ils ont communiqué à la Société chimique (1) à propos de l'action du brome sur le benzalcampbre, indiquent le mode de préparation très rapide auquel ils s'arrêtent actuellement : action directe de Br sur le benzalcampbre en poudre, traitement du produit visqueux obtenu par une solution alcoolique de potasse au bain-marie. Il se dépose après quelques heures un produit cristallisé $C^{17}H^{21}BrO$. Ce traitement peut très bien avoir produit un changement stéréoisomérique transformant le produit visqueux en produit cristallisé, fondant à 82° ; pouvoir rotatoire, $\alpha_D = 32^\circ 7'$; prismes orthorhombiques de $118^\circ 30'$ dans lesquels pour $b = 1000$ $h = 686,7$. Les faces observées sont : $b_1c_2mg_1g_3$. Les auteurs indiquent les raisons qui leur font croire que c'est un dérivé bromé du benzylcampbre

$C^8H^{11} \begin{cases} CBr-CH^2-C^6H^5 \\ | \\ CO \end{cases}$ obtenu par fixation sur le benzylidène

campbre de HBr résultant d'actions secondaires. Traité par la potasse alcoolique, ce corps donne naissance à un acide qu'ils

formulent provisoirement $C^8H^{14} \begin{cases} COH-CH^2-C^6H^5 \\ | \\ CO \end{cases}$ fondant à 223° ,

$\alpha_D = 14^\circ \pm$. En traitant les produits visqueux qui fournissent le

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1896, t. 15, p. 988.

dérivé bromé par de la potasse alcoolique, ce premier acide est accompagné de deux autres répondant à la même composition.

M. MULLER compare les résultats théoriques obtenus récemment par M. F. Kohlrausch (1) et relatifs à la mobilité des ions avec la règle des valences de Ostwald-Bredig (2). Il montre qu'on est là en présence de deux interprétations du même phénomène, différentes en apparence, mais au fond identiques et d'ailleurs empiriques. Il fait voir comment on peut dériver facilement l'une des conceptions de l'autre et insiste sur les conséquences pratiques qui découlent de cette analogie.

M. MAILLARD présente une fibrine cristallisée trouvée dans les sérums de cheval et de bœuf et qui se dépose en grains microscopiques dans ces liquides séparés limpides du caillot et conservés aseptiquement pendant de longs mois. L'état cristallisé est attribuable à l'extrême lenteur de la précipitation.

M. GRÉGOIRE DE BOLLEMONT montre que l'action de l'orthoformiate de méthyle sur les éthers cyanacétiques est analogue à celle de l'éther orthoformique sur ces composés (3) et qu'on obtient ainsi

les éthers méthoxyméthylèncyanacétiques $\begin{matrix} \text{CAz-C-COOR} \\ \parallel \\ \text{CHOCH}^3 \end{matrix}$. Le méthoxy-

méthylèncyanacétate de méthyle se prépare exactement comme le dérivé éthoxyméthylénique correspondant. Il distille dans le vide vers 185° et 25 mm. de pression sous forme d'une huile incolore qui cristallise aussitôt; le produit repris par un mélange d'alcool et d'éther laisse déposer de fines aiguilles transparentes fondant à 88°. Le méthoxyméthylèncyanacétate d'éthyle cristallise en petites tables transparentes et en forme de rhombes fondant vers 99°. Ces dérivés jouissent de propriétés analogues à celles des éthers éthoxyméthyléniques correspondants; ils sont cependant moins solubles et leurs points de fusion sont plus élevés. Traités par de l'hydrate de baryte, ils donnent des sels de baryum identiques à ceux déjà décrits. La série des éthers méthoxy et celle des éthers éthoxy-méthylèncyanacétiques fournissent une

série unique de dérivés amidés $\begin{matrix} \text{CAz-C-COOR} \\ \parallel \\ \text{CHAzH}^2 \end{matrix}$ qu'on obtient avec

facilité en traitant à froid les éthers par de l'ammoniaque. On a

1: *Wied. Ann.*, 1898, t. 96, p. 785.

2: *Zeit phys. Ch.*, 1894, t. 13, p. 198.

3: *Bull. Soc. chim.*, 1898, t. 19, p. 437.

ainsi préparé l'amidométhylèncyanacétate de méthyle, poudre blanche fondant à 128° et qui cristallise avec 1 molécule d'eau en longues aiguilles transparentes, l'amidométhylèncyanacétate d'éthyle, fondant vers 130°, et les dérivés propyle et amylo.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 26. — Sur les oxydes condensés des terres rares ; par MM. G. WYROUBOFF et A. VERNEUIL.

Malgré le très grand nombre de travaux publiés en ces temps derniers, on peut dire que la chimie des terres rares est à peu de chose près, au même point qu'il y a un demi-siècle. Cette affirmation qui peut paraître paradoxale demande un mot d'explication. N'a-t-on pas, en effet, découvert depuis vingt ans un grand nombre de terres nouvelles ? N'a-t-on pas démontré de la façon la plus certaine la complexité de plusieurs éléments que jadis on croyait simples ? Oui, sans doute, et sous ce rapport de grands progrès ont été accomplis. Mais la chimie ne se contente pas de dresser une liste des corps simples, qui n'aurait d'autre intérêt que celui de la curiosité ; son but est la recherche des réactions qui caractérisent chacun de ces corps et le distinguent de tous les autres. Ce but a été complètement perdu de vue, on ne s'en est même pas inquiété, et l'on est arrivé à ce résultat qui n'étonne plus personne, tant on s'est habitué dans ce domaine aux choses les plus inattendues, d'une série d'éléments se distinguant par leurs poids atomiques et leurs raies spectroscopiques, mais possédant identiquement les mêmes réactions chimiques. On a été plus loin encore ; on a jugé que le spectroscope n'était pas indispensable, et on a mis sans hésiter sur la liste un certain nombre de cérium et d'yttria qui ne diffèrent plus entre eux que par leurs équivalents.

Il serait fort intéressant à coup sûr d'étudier d'un peu plus près la genèse et le développement de cette poursuite de la nouveauté. Peut-être en faut-il chercher les causes dans la prédominance actuelle de ce qu'on a appelé la physico-chimie, de cette branche du savoir qui a le grand avantage d'être à la portée de tout le monde, car elle n'exige ni la rigueur des méthodes de la vraie physique, ni les longues recherches de la vraie chimie. Il nous

suffra ici de constater qu'elle ne peut durer indéfiniment, qu'il faut bien finir par s'arrêter un instant ne fût-ce que pour examiner un peu les matériaux accumulés, ne fût-ce que pour ajouter sur l'étiquette qui porte leurs noms quelques renseignements biographiques.

Sans doute quelques-unes de ces terres sont rares parmi les rares, il n'en existe que quelques grammes dans les laboratoires des savants qui les ont isolées par une longue suite de fractionnements; mais les autres, celles qu'on trouve facilement par kilos, pourquoi n'en aborderait-on pas l'étude chimique? C'est cette besogne que nous avons entreprise depuis quelques années déjà, besogne pénible et en apparence ingrate. Nous espérons pouvoir montrer pourtant qu'elle nous a amenés à des conséquences qui dépassent de beaucoup ce domaine spécial et s'appliquent à toute une nombreuse classe de composés chimiques.

Pour mener à bien notre entreprise, nous avons été obligés de remonter aux sources anciennes, aujourd'hui si dédaignées des chercheurs de terres nouvelles, de reprendre la tradition perdue, et de laisser provisoirement de côté tous les corps nouveaux découverts depuis une vingtaine d'années. Il nous fallait établir d'abord les similitudes et les dissemblances des principales divisions depuis longtemps connues, et il nous importait peu de savoir en combien d'éléments le didyme et l'erbine peuvent être scindés, avant d'avoir une notion précise sur les caractères qui différencient le groupe du didyme du groupe de l'erbium.

Dans les diverses notes que nous avons publiées déjà, nous avons adopté les formules anciennes et considéré les oxydes inférieurs des terres rares comme des monoxydes. L'occasion nous paraît venue aujourd'hui d'expliquer les raisons qui nous ont forcés de nous mettre ainsi en contradiction avec l'immense majorité des chimistes contemporains. Les formules anciennes établies par Berzélius, Mosander et Marignac n'ont soulevé aucune objection et ont paru indiscutables jusqu'au jour où l'on a vu venir une prétentieuse classification qui, sous le nom de « système périodique », se fit rapidement une colossale fortune. Ce système se trouve aujourd'hui n'avoir avec la réalité scientifique qu'une lointaine et fallacieuse ressemblance; mais eût-il été l'expression de la vérité que c'était à ses partisans qu'il incombait de démontrer dans chaque cas particulier la légitimité du changement de formules universellement acceptées. Ils ont en effet essayé de le faire, et après bien des tentatives infructueuses ont fini par trouver un argument qui leur parût décisif. La chaleur spécifique prise entre 0-100° sur

quelques grammes de Ce, La, Di, très impurs, se trouva être conforme à la loi de Dulong et Petit. Malheureusement pour la thèse des novateurs, leur détermination venait un peu trop tard. En 1875, en effet, M. Weber avait démontré à propos du bore du silicium et du carbone, que la chaleur spécifique était une fonction de la température et que dès lors la chaleur atomique n'était pas une loi, mais un point particulier que nous choisissons arbitrairement sur une courbe. Pourquoi les métaux de la cériété n'auraient-ils pas leur chaleur atomique « vraie » à 400°, 500°, 600° ? On n'essaya même pas de discuter ce point pourtant fort intéressant tant est grande la puissance de ces hypothèses simplistes qui ont donné déjà de si grandes désillusions et auxquelles l'esprit humain ennemi de la complexité, se laisse toujours prendre. Il est une dernière remarque qu'il n'est pas sans intérêt de faire à ce propos. La chaleur spécifique du glucinium conduit pour l'oxyde, à la formule Gl^2O^3 , et pourtant ceux-là mêmes qui donnent aux oxydes de la cériété les formules Ce^2O^3 , Di^2O^3 , La^2O^3 , adoptent la formule GlO . Par quelle bizarre inconséquence ce qui est décisif dans un cas perd-il toute valeur dans l'autre ? C'est là une question d'ordre psychologique à laquelle nous ne nous chargeons pas de répondre.

A l'argument, jusqu'ici unique, de la chaleur spécifique sont venus tout dernièrement s'en ajouter deux autres. M. Muthmann (1) vient de déterminer la conductibilité des solutions du nitrate et du sulfate de lanthane, et le point d'ébullition d'une solution alcoolique du protochlorure de cérium anhydre. Il s'est trouvé que par les deux méthodes on arrive à la trivalence du métal qui est ainsi d'après l'auteur, « définitivement démontrée. » Il n'est pas inutile de répondre brièvement à cet argument ne fût-ce que pour montrer quelles idées préconçues président à ces sortes de déterminations. La constante ébullioscopique de l'alcool est de 11,5; cette valeur ne pouvait convenir à M. Muthmann car elle conduirait au poids moléculaire 207 à égale distance de 164 et 246, qui représentent $\text{Ce}'''\text{Cl}^3$ et $\text{Ce}'''\text{Cl}^3$. Sous le prétexte que les solutions alcooliques du protochlorure étaient partiellement dissociées il a pris la constante 13 parce que c'est le chiffre que M. Beckman a trouvé pour les solutions également dissociées de LiCl et $\text{CdI}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{K}$.

Remarquons d'abord qu'il est au moins singulier de choisir pour démontrer la trivalence des éléments, une constante trouvée pour

(1) *D. ch. G.*, t. 34, p. 1829; 1898.

des métaux mono et bivalents qui se dissocient certainement de tout autre manière. Mais il y a autre chose encore ; M. Beckmann n'a pas trouvé le seul chiffre 13, il a trouvé pour des concentrations comparables à la concentration maxima de M. Muthmann, c'est-à-dire celle où la dissociation est la moindre 15,3 (LiCl), 12,9 (CdI₂), 11,6 (C²H³O²K), ce qui conduirait pour poids moléculaire du protochlorure céreux aux valeurs 273, 230, 207. M. Muthmann a pris une moyenne approximative, car la moyenne exacte serait 13,3, il est arrivé au poids moléculaire 233. On demeure confondu lorsqu'on voit que c'est avec de pareils calculs qu'on a la prétention de résoudre d'une façon « définitive » une question litigieuse de science exacte. Du second argument tiré de la conductibilité électrique, nous n'avons que peu de chose à dire. Ces sortes de déterminations appartiennent aux plus vagues, aux plus hypothétiques, et par conséquent aux moins acceptables de toutes celles dont on use et abuse en physico-chimie. M. Muthmann a choisi les sels de lanthane « parce que c'est l'oxyde le plus électro-positif du groupe et qu'une hydrolyse n'était pas à craindre » et il a trouvé pour le nitrate et le chlorure des chiffres très satisfaisants, malgré que dans ces sels l'oxyde de lanthane se polymérise en général avec la plus grande facilité, comme nous aurons l'occasion de le montrer. Avec le sulfate infiniment plus stable il trouve 47 au lieu de 60 dans l'hypothèse de la trivalence et 40 dans celle de la bivalence. Inutile de dire qu'il n'hésite pas à conclure pour la première, « parce qu'il n'est nullement invraisemblable d'admettre qu'il se fasse dans ce cas des anions de bisulfate. » Nous estimons que ces simples constatations suffisent pour nous autoriser à considérer la démonstration de M. Muthmann comme n'apportant aucun élément positif nouveau à une question qui reste ouverte. Au risque de nous brouiller avec les partisans des théories modernes, nous allons même beaucoup plus loin : nous croyons que si la cryoscopie, l'ébullioscopie, la mesure des résistances électriques étaient des lois précises au lieu d'être des règles purement empiriques, parfois exactes, parfois grossièrement approximatives, comme toutes les règles de cet ordre, leurs indications devraient susciter des doutes et exiger un sérieux contrôle dans tous les cas où elles se trouvent en contradiction formelle avec toutes les propriétés chimiques.

C'est précisément le cas qui se présente pour les terres rares. Les propriétés physiques sur la valeur desquelles nous sommes loin d'être fixés font incliner vers la trivalence, les propriétés chimiques les plus indiscutables démontrent clairement la bivalence.

Nous ne citerons que pour mémoire tous les faits d'isomorphisme (tungstates, molybdates, silicotungstates, oxalates), non pas que nous n'attachions aux arguments de cet ordre une grande importance, mais on peut nous objecter que ce sont là encore des phénomènes physiques et pour écarter l'objection, il nous faudrait entrer dans des considérations sur la nature de l'isomorphisme qui ne peuvent trouver place dans ce mémoire. Nous nous bornerons donc aux propriétés exclusivement chimiques sur le caractère desquelles aucun doute ne saurait s'élever. La première de toutes, la plus frappante, est l'extrême basicité de tous les oxydes inférieurs des terres rares, hors de toute proportion avec celle que présentent tous les sesquioxydes connus. Même très fortement calcinés, ils se combinent aux acides les plus faibles avec un énorme dégagement de chaleur, s'hydratent et se carbonatent à l'air et chassent à froid l'ammoniaque de ses combinaisons; ils sont un peu solubles dans l'eau qui acquiert une réaction fortement alcaline. Ils se comportent donc sous ce rapport comme les oxydes alcalino-terreux et ne ressemblent en aucune façon aux sesquioxydes. Les métaux qu'on a pu extraire de ces terres à l'état plus ou moins pur décomposent l'eau à la température ordinaire; leurs carbures dégagent d'après les récentes recherches de M. Moissan, au contact de l'eau, un gaz formé en grande partie d'acétylène; la présence de gaz plus hydrogénés tient certainement à des quantités variables de métal réduit du carbure à très haute température et qui, dégageant lentement de l'hydrogène, transforme partiellement l'acétylène en étylène ou en méthane. On sait que les carbures des métaux trivalents, l'aluminium par exemple, ne dégagent dans ces conditions que du méthane pur. Ici encore l'analogie avec le groupe Ca, Sr, Ba est manifeste.

Bien d'autres propriétés encore conduisent aux mêmes analogies. Toutes les terres rares donnent facilement des carbonates neutres insolubles, des oxalates insolubles aussi, et la plupart de ces oxalates forment deux hydrates dont l'un parfaitement identique à l'oxalate quadratique du calcium. Les sulfates cristallisés sont relativement peu solubles et leur solubilité décroît avec la température comme c'est le cas du gypse; ils forment facilement des sels acides dans lesquels la quantité de SO_3 est double de celle du composé saturé; ils forment enfin avec les sulfates alcalins des sels doubles peu solubles, tout à fait comparables à ceux que forme le sulfate de calcium. Ils donnent des fluorures insolubles et non volatils, leurs chlorures sont également fixes. On sait que les fluorures de Ce, La, Di, remplacent le fluorure de calcium dans un

le nombre de minéraux (Parisite, Hamartite, Kischtimite, etc.) de formule générale $\text{CO}^2\text{M}^n\text{M}^m\text{F}^2$. Telles sont les propriétés nombreuses et variées qui éloignent les oxydes inférieurs des terres rares des sesquioxides et les placent immédiatement au rang des terres alcalines et magnésiennes. Non moins caractéristiques sont les propriétés des oxydes supérieurs et spécialement du cérium, les seuls étudiés jusqu'ici. A ce point de vue, les terres rares se rapprochent singulièrement des métaux de la famille ferreuse et tout particulièrement du fer et du cobalt. Pour le fer comme pour le cobalt, il existe les oxydes MO , M^2O^3 , M^2O^4 , mais dans les deux cas l'oxyde MO est très instable et ne peut être isolé à l'état anhydre, pour tous deux l'oxyde M^2O^4 est le seul stable à température ordinaire, dans les deux cas enfin, les oxydes supérieurs comme nous le montrons plus loin, ont une tendance extrême à la tétravalentisation. Les analogies avec le cobalt sont également frappantes. Les deux métaux possèdent des oxydes M^2O^7 et M^2O^5 qui le cérium donne des composés très stables et parfaitement cristallins, comme nous l'établirons dans le cours de notre travail. Il n'est pas besoin de dire, d'autre part, qu'aucune des réactions ou propriétés de l'oxyde céroso-cérique ne rappelle, même de loin, les fonctions si caractéristiques des bioxydes.

Comme nous venons de dire pour l'ensemble des terres rares, il en est de même pour la thorine qui accompagne d'ailleurs les terres inférieures des autres terres dans la plupart des minéraux et qui elle aussi ne présente aucun des caractères imposés de la forme MO^2 . Il convient pourtant de rappeler ici, la densité de vapeur du chlorure, déterminée avec beaucoup de soin par M. Nilson, conduit à la formule ThCl^4 ; mais à cette détermination on peut opposer celle de M. Troost qui donne la formule ThCl^3 . A quoi peut tenir cette différence du simple au double entre expérimentateurs d'une incontestable habileté? Nous ne saurions qu'elle a sa raison d'être dans le mode d'opérer des deux chimistes. M. Nilson a expérimenté dans une atmosphère de CO^2 et le chlorure de thorium peut se décomposer, tandis que M. Troost l'a fait dans l'azote, gaz parfaitement indifférent. Nous estimons jusqu'à nouvelle vérification, que le chiffre de M. Troost doit être celui qui est le plus voisin de la vérité.

Cet long préambule nous a paru indispensable, non seulement pour nous laver du reproche d'abandonner inconsidérément des idées qui, pour être généralement acceptées, n'en sont pas arbitraires, mais encore pour indiquer nettement le but et le plan de notre travail. Nous n'avons cherché ni des corps nou-

veaux ni des raies spectroscopiques nouvelles des corps d connus; en nous guidant sur les analogies que nous venons signaler et qui nous ont permis d'interpréter un grand nombre faits anciens, restés à l'état d'explicables singularités, nous avons tenté de caractériser par des propriétés purement chimiques grand groupe des terres rares. Cela fait, nous avons essayé différencier chimiquement les principales familles dont le groupe se compose et enfin de séparer les terres les unes des autres, plus par des fractionnements plus ou moins approximatifs, n par des réactions nettes et précises.

Lorsqu'on cherche à se rendre compte des causes qui rend si difficile la séparation des diverses terres rares entre elles, on tarde pas à se convaincre qu'elles tiennent à deux propriétés particulières passées inaperçues et qui sont, on peut le dire, les propriétés maîtresses caractéristiques du groupe : l'excessive facilité avec laquelle toutes ces terres se polymérisent et leur grande tendance à se combiner entre elles pour former des oxydes complexes possédant des fonctions chimiques fort différentes de celles des oxydes simples. Ce sont ces deux propriétés fondamentales qu'il importait d'examiner avant tout et le mémoire que nous publions aujourd'hui est consacré à l'étude de la première de ces propriétés.

Nous adopterons pour la classification des terres rares l'ordre suivant : Th, Ce, La, Pr, Nd, Y et groupe yttrique, que nous essaierons de légitimer plus tard et qui nous paraît le plus naturel de ceux qui ont été proposés jusqu'ici, mais qu'on peut provisoirement considérer comme arbitraire et exclusivement destiné à répondre aux besoins d'une description.

Thorium. — On sait depuis longtemps que la thorine obtenue par calcination de l'oxalate se comporte autrement que la thorine ordinaire. Chauffée avec ClH ou AzO^3H elle devient après élimination de l'acide, soluble dans l'eau, et les acides minéraux la précipitent de cette solution. Cette thorine particulière a donné lieu à deux méprises qui méritent d'être rappelées. En 1863, Bahr (1) prit pour l'oxyde d'un métal nouveau auquel il donna le nom de *wasium* ; il est juste d'ajouter qu'il reconnut aussitôt son erreur et montra que la thorine pure de l'orangite avait la même propriété. La seconde méprise toute récente est beaucoup plus singulière. M. Locke (2) crut qu'il s'agissait d'un nouvel oxyde auquel il attribua la formule Th^3O^5 ($\text{Th} = 232$). Il calcina la thorine ordinaire

(1) *Pogg. Ann.*, t. 119, p. 572.

(2) *Zeit. anorg. Ch.*, t. 7, p. 345; 1894.

dans un courant d'hydrogène et dosait l'eau formée. Son erreur analytique s'explique très simplement par cette circonstance qu'il ne desséchait pas son hydrogène après son passage sur le cuivre. Ce qu'on comprend plus difficilement, c'est son affirmation que le corps soluble, après traitement par ClH et dans lequel il trouvait toujours 2 à 3 0/0 de Cl n'était qu'un « autre hydrate de l'oxyde insoluble précipité de cette solution par l'ammoniaque ». Si le chlore que l'ammoniaque enlevait, changeait la propriété du corps, comment les deux oxydes pouvaient-ils être identiques ?

Entre ces deux erreurs, se place chronologiquement une vue plus juste sur cette forme curieuse de la thorine. Dans un intéressant mémoire (1), M. Cleve ne se prononce pas, il est vrai sur la nature du corps soluble qui se forme par l'action de ClH sur la thorine calcinée de l'oxalate « la quantité de chlore contenue dans ce corps singulier étant trop faible pour qu'on puisse en tirer une formule plausible ». Mais il dit expressément que l'oxyde obtenu en précipitant la solution par l'ammoniaque est un oxyde condensé qui, séché à 100° a pour formule $(\text{ThO}_2)_4\text{H}_2\text{O}$.

Cette conclusion est parfaitement vraie, mais non la formule qui la représente, ni les faits sur lesquels elle s'appuie. Et d'abord il est tout à fait inexact que la thorine calcinée de l'oxalate, soit la seule qui donne un corps devenant soluble après contact avec les acides ; c'est même là le moyen le plus désavantageux pour le préparer. La calcination ménagée de l'hydroxyde, du chlorure et du nitrate donne bien plus facilement une thorine ayant toutes les propriétés de la thorine anormale. Il n'est pas exact non plus que la solution aqueuse de cette thorine préalablement traitée par ClH se dessèche en un vernis brunâtre, elle est parfaitement blanche et la couleur brune tient à la présence des terres de la célite. Il est inexact enfin que sa solution soit « blanche comme du lait étendu ou comme un solution de glycogène » ; elle est tout à fait limpide même lorsqu'elle est concentrée et l'apparence laiteuse provient de la présence d'un peu de sulfate que l'oxalate retient, toujours même après deux ou trois précipitations. Voici quelle est la façon la plus simple et la plus expéditive pour préparer la thorine condensée. Une solution concentrée de chlorure est sursaturée par l'ammoniaque, on dessèche approximativement la bouillie au bain-marie, et l'on chauffe à feu nu pour chasser le chlorhydrate d'ammoniaque. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs on élève progressivement la température jusqu'au rouge.

A) *Bull. Soc. chim.*, t. 21, p. 11 ; 1874.

L'oxyde obtenu ainsi, généralement de couleur grisâtre à cause des traces d'impuretés qui le souillent, est traité à chaud par de l'acide chlorhydrique ou nitrique, additionné de son volume d'eau. Au bout de quelques minutes les morceaux durs qui craquaient sous la baguette, se ramollissent et prennent un aspect gélatineux; on laisse refroidir, on décante l'acide et l'on ajoute une quantité suffisante d'eau. On obtient ainsi une solution limpide et une poudre insoluble qui n'est attaquable que par l'acide sulfurique bouillant ou les bisulfates en fusion. La solution contient les chlorhydrates ou les nitrates de deux polymères de ThO et une certaine quantité de chlorure ou de nitrate normal de ThCl^3 ou ThAz^3O^6 .

Les proportions relatives de ces divers états de condensation sont très variables, et dépendent non seulement de la température à laquelle l'oxyde a été porté, mais encore de l'action plus ou moins prolongée de la chaleur et du mode de calcination.

Plus la température a été élevée, plus longue et surtout plus brusque son action, plus la condensation est grande et plus on trouve d'oxyde inattaquable aux acides. Il suit de là qu'il faut chauffer plus fort et plus longtemps si l'on veut avoir le corps soluble le plus condensé, au risque de le voir mélangé avec le polymère insoluble, et chauffer au contraire le moins possible (vers 500°) si l'on veut avoir le corps soluble le moins condensé sauf à le voir mélangé d'une plus grande quantité d'oxyde normal, dépolymérisé par l'action des acides. En tous cas et quoiqu'on fasse, on n'obtient jamais qu'un mélange dont il s'agit d'extraire les deux parties constituantes. L'oxyde le plus fortement calciné après traitement par ClH est dissous, filtré et la solution additionnée de $1/10$ de son volume de ClH . Le corps le moins condensé reste en solution. On redissout et reprécipite par l'acide à $10\ 0/0$ jusqu'à ce que la liqueur surnageante ne précipite plus par l'ammoniaque. Le précipité après une dernière décantation est séché au bain-marie. On arrive ainsi à un corps qui a une composition parfaitement constante, et dans lequel le rapport $\text{ThO} : \text{Cl} = 12 : 1$.

Pour avoir le corps le moins condensé il faut partir d'un oxyde peu calciné, le traiter par un acide faible et précipiter sa solution comme précédemment par ClH à $10\ 0/0$ pour se débarrasser du corps le plus condensé qu'il peut entraîner. La liqueur surnageante est précipitée par la moitié de son volume de ClH et le précipité lavé par de l'acide de même concentration, jusqu'à disparition du précipité par l'ammoniaque. Le précipité ne peut pas être séché au bain-marie sans se dépolymériser partiellement; il faut le filtrer, le sécher sur une plaque poreuse et sur l'acide sulfurique. L'ana-

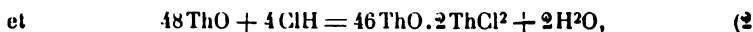
lyse donne pour le rapport $\text{ThO} : \text{Cl} = 5 : 1$. Il est possible pourtant que ce soit encore un mélange et qu'il contienne un peu du corps précédent que les fractionnements ne parviennent pas à lui enlever ; peut-être le rapport entre la thorine et le chlore dans le terme le moins polymérisé est-il de $4 : 1$. Ce qui est certain, c'est que nous n'avons jamais pu l'obtenir : chaque fois qu'on trouvait des quantités plus grandes de chlore on avait des corps solubles il est vrai dans l'eau, mais dont la solution ne précipitait plus par les acides. Les deux corps lorsqu'ils sont à l'état de chlorhydrates ou de nitrates, une fois desséchés sont blancs, cornés, translucides. Ils se dissolvent très facilement dans l'eau, moins bien dans l'alcool, donnent une réaction fortement acide. Les nitrates et les chlorures alcalins les précipitent de leur solution sans décomposition : la liqueur décantée, ils se redissolvent intégralement dans l'eau. On peut transformer facilement les chlorhydrates des deux corps en nitrates ou réciproquement. Il suffit pour cela de précipiter les chlorhydrates par l'acide nitrique, ou un nitrate, et les nitrates par l'acide chlorhydrique ou un chlorure. L'acide sulfurique dilué et les sulfates donnent un précipité blanc insoluble dans l'eau et les acides, l'acide sulfurique excepté. L'ammoniaque précipite un hydroxyde qui possède toutes les propriétés de l'oxyde obtenu par calcination ménagée.

L'hydrate de l'oxyde le plus condensé séché à 110° a pour formule $(\text{ThO})^{12}\text{H}_2\text{O}$ (H_2O trouvé 3,20 ; calc. 3,50 0/0). L'oxyde le moins condensé ne donne pas d'hydrate stable ; à 110° il commence déjà à se polymériser lentement, abandonne de l'eau et se rapproche de plus en plus de l'hydroxyde précédent. Mis en contact avec ClH ou AzO^3H il ne s'y dissout pas mais contracte combinaison avec eux en dégageant une grande quantité de chaleur et régénérant les corps solubles dans l'eau et précipitables par les acides que nous venons de décrire. Lorsqu'on traite par l'ammoniaque non plus la solution mais le corps desséché, même en gros morceaux, il abandonne tout son acide sans changer aucunement d'aspect ; il reste corné et translucide. C'est là une curieuse propriété que nous retrouvons dans les composés analogues du cérium et dans les chlorures de fer décrits par M. Béchamp. Chauffé à 120° en tube scellé avec ClH ou AzO^3H concentrés, il s'y dissout complètement donnant les sels normaux ThCl^2 ou ThAz^2O^6 .

A quelle classe de composés chimiques appartiennent ces corps singuliers ? Remarquons d'abord qu'ils ont tous les caractères des composés complexes : lorsqu'on ajoute à la solution une solution diluée de AzO^3Ag elle louche un peu mais ne précipite pas de AgCl .

La même propriété a été constatée par M. Béchamp dans ses chlorhydrates ferriques condensés. D'autre part, lorsqu'on ajoute à la solution, une solution titrée de NaOH, le précipité d'hydroxyde n'apparaît que lorsque la moitié de l'acide a été saturée. A ce moment précis la liqueur est devenue trouble, une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque précipite ce corps qui n'est plus soluble dans l'eau et qui contient moitié moins d'acide que le corps primitif. On obtient encore un corps analogue en précipitant la solution du nitrate ou du chlorhydrate par $\text{SO}_4(\text{AzH}_4)^2$. Le sulfate ainsi formé est entièrement insoluble; il se dissocie petit à petit dans l'eau et après lavage prolongé il ne renferme plus que la moitié d'acide sulfurique.

Il résulte de là : 1° que ces composés ne sont pas des sels basiques, puisqu'ils donnent des solutions à réaction acide et sont précipités par les acides même concentrés; 2° que chacun des deux donne deux composés, l'un soluble renfermant deux molécules d'acide bibasique, l'autre insoluble n'en renfermant qu'une. Dès lors les deux rapports $\text{ThO} : \text{ClH}$ que nous avons trouvés plus haut deviennent : (A) 48 : 4 et (B) 20 : 4. On peut du reste démontrer directement que ces composés se forment par simple addition de l'acide à la base, sans élimination d'eau. Le chlorhydrate le plus condensé (A), chauffé à 250°, peut être obtenu à l'état anhydre sans aucune décomposition; on peut donc, après dessiccation à 250°, peser très exactement le produit de l'action de ClH sur la thorine précipitée de ce chlorhydrate par l'ammoniaque et calcinée au rouge. Le poids du corps calculé d'après les deux équations :



diffère de 0,56 0/0, par conséquent est facilement appréciable. On a pris 1^{re},020 de ThO et obtenu 1,044 de chlorhydrate. L'équation (1) exige 1,0435, l'équation (2) 1,0357. Le composé est donc bien $(\text{ThO})^{48}4\text{ClH}$. On l'a dissous et analysé, on a trouvé :

	Calculé.	Trouvé.
48ThO.....	97.75	97.91
4ClH.....	2.25	2.21
	100.00	100.12

Séché à l'air, ce corps renferme $6\text{H}_2\text{O}$ (trouvé 1,67; calc 1,64 0.0.).

Le composé le moins condensé (B) devient ainsi $(\text{ThO})^{20}4\text{ClH}$

Séché à l'air il a $11\text{H}^2\text{O}$, à 130° il ne retient plus qu'une molécule d'eau, mais on ne peut le déshydrater complètement sans le décomposer en partie. Cette décomposition s'explique très bien. A haute température, le corps se polymérise petit à petit et passe au corps (A) ; d'autre part, l'acide chlorhydrique mis ainsi en liberté le dépolymérise partiellement et forme une quantité plus ou moins grande de ThCl^3 . En effet, lorsqu'on précipite sa solution par ClH à 50 0,0, la liqueur surnageante donne toujours avec l'ammoniaque un léger précipité d'hydroxyde normal.

	Calculé.	Trouvé.
(ThO) ²⁰	88.47	88.67
4 ClH	4.89	4.89
11 H ² O	6.64	6.44 (p. diff.)
	100.00	100.00
Perte à 130° , $10\text{H}^2\text{O}$	6.03	5.74

Les deux corps doivent être considérés comme des sels acides des oxydes condensés (ThO)¹⁸ et (ThO)²⁰ jouant le rôle de radicaux bivalents. Les composés insolubles obtenus par saturation de la moitié de l'acide et précipitation par le sel ammoniacal correspondant deviennent ainsi les sels neutres des mêmes oxydes. Les sulfates acides de ces oxydes ne s'obtiennent jamais à l'état de pureté, car l'eau les dissocie ; on peut, en revanche, obtenir facilement les sulfates neutres en lavant le précipité jusqu'à disparition de précipité par BaCl^2 . Nous avons analysé le sel correspondant à l'oxyde le plus condensé ; séché à l'air il a pour formule (ThO)¹⁸ SO^4H^2 , $11\text{H}^2\text{O}$ et perd à 120° $6\text{H}^2\text{O}$ (trouvé 1,50; calc. 1,62 0,0).

	Calculé.	Trouvé.
(ThO) ¹⁸	95.54	95.33
SO^4	1.20	1.30
12 H ² O	3.26	3.37 (p. diff.)
	100.00	100.00

L'acide chromique et les chromates solubles donnent des sels jaunes acides ou neutres ayant les mêmes propriétés que les sulfates.

Tous ces composés du thorium se rapportent à ce que nous appelons plus loin la série des métaoxydes. En effet, par la dialyse ils ne se scindent pas en oxyde et acide, mais perdent une fraction de leur acide en formant des composés plus polymérisés. Dans un essai de dialyse qui a duré 30 jours, au bout desquels l'eau extérieure ne renfermait plus de chlore, on a obtenu une solution qui, évaporée au bain-marie, donne un corps vitreux incolore, insoluble, dans lequel le rapport $\text{ThO} : \text{Cl} = 100 : 0,35$ ou $72 : 1$ (théorie 0,36).

Cérium. — Quoiqu'il existe un assez grand nombre d'oxydes cérium parfaitement caractérisés, au point de vue auquel nous plaçons aujourd'hui nous n'avons à examiner que les oxy CeO et Ce^3O^4 les seuls connus jusqu'ici. Le premier n'existe à l'état d'hydroxyde s'oxydant avec une extrême facilité, le second est stable aux plus hautes températures. Tout le monde sait — cela se retrouve dans tous les ouvrages classiques — que les acides nitrique et chlorhydrique concentrés et bouillants ne dissolvent pas, n'attaquent l'oxyde céroso-cérique anhydre tel qu'on l'obtient habituellement, c'est-à-dire par la calcination de l'oxalate. Cette dernière affirmation n'est pourtant exacte que pour l'oxyde qui a été chauffé vers 1500° , et qui est devenu blanc ou légèrement chamois qu'il contient des traces des autres terres de la cérie. Tant qu'il est jaune serin il se dissout avec la plus grande facilité lorsqu'il est chauffé vers 180° en tube scellé, en passant par une série d'acides particuliers dont nous parlerons plus loin. Les acides faibles ne dissolvent pas, mais l'attaquent même à froid et d'autant plus facilement qu'ils sont plus dilués, et le transforment en un corps blanchâtre, gélatineux, soluble dans l'eau et dans l'alcool et précipitable par cette solution par tous les acides minéraux. On prépare ce composé de la façon suivante : 25 gr. de Ce^3O^4 provenant de la calcination de l'oxalate à une température aussi basse que possible (vers 500°) sont traités au bain-marie par 100 cc. d'eau auxquels on a ajouté 2 à 3 cc. de AzO^3H concentré. L'opération se fait dans un ballon que l'on remue le plus souvent possible ; elle est terminée en général au bout de deux heures. La poudre jaune dense grenue a fait place à une bouillie blanche et les gros grains sont seuls restés inattaqués. On verse le tout dans un verre et on laisse déposer jusqu'au lendemain. La liqueur surnageante parfaitement limpide et qui ne contient que des traces de cérium précipitable par l'ammoniaque est décantée. On dissout le précipité dans 1 litre d'eau et on le laisse déposer pendant quelques heures. Il se dépose d'abord des parties jaunes inattaquées, puis une poudre blanche très tenue proveant d'une attaque incomplète ; au bout de 3 à 4 décantations, il ne reste plus rien. On ajoute alors à la solution 10 à 15 cc. de AzO^3H qui précipite le tout. Si la liqueur donne un louche par l'ammoniaque, on répète l'opération. Après une dernière décantation on sèche le précipité au bain-marie. Il est alors jaune pâle, à peine translucide en écailles très minces, et supporte une température de 150° sans aucune décomposition. Il se dissout abondamment dans l'eau surtout à chaud en formant un liquide blanc fort semblable au lait, à réaction très acide. Nous avons essayé de fractionner

solution en la précipitant par des quantités variables de AzO^3H commençant par 0,3 0/0, mais les diverses fractions ont toujours présenté la même composition. La solution est intégralement précipitée par les nitrates alcalins, sans que le précipité perde sa solubilité dans l'eau, et par l'acide sulfurique, les sulfates, l'acide mique et les chromates en donnant des sulfates et des chromates insolubles auxquels les lavages à l'eau enlèvent la moitié de leur poids. Les alcalis ne précipitent de l'hydroxyde que lorsque la solution de l'acide a été saturée.

L'hydroxyde se prépare facilement en précipitant la solution de l'acide par ClH à 3 0/0 et lavant le précipité avec un acide de même concentration. La liqueur décantée, le précipité ne peut être séché au bain-marie, car l'acide chlorhydrique finit à la longue par réduire une partie, très faible il est vrai, mais la quantité de H_2 formée est suffisante pour fausser les résultats de l'analyse. Il faut donc recueillir le précipité sur un filtre, le sécher sur une plaque poreuse, puis sur SO^4H^2 ou à l'étuve à 30-40°.

L'hydroxyde que les alcalis précipitent de ces solutions est blanc et humide et jaune pâle et opaque après dessiccation.

L'acide chlorhydrique bouillant ne le réduit que très partiellement à la longue; il ne se réduit même que difficilement à chaud et le mélange $\text{ClH} + \text{IK}$. Traité par les acides faibles il régénère l'hydroxyde insoluble.

Toutes ces propriétés sont, comme on voit, identiques à celles que nous avons constatées pour les composés de la thorine contenue dans le minerai; ce sont donc comme ces derniers des sels acides ou neutres d'oxyde céroso-cérique polymérisé. Le rapport entre Ce^3O^4 et AzO^3H a été trouvé $= 5 : 1$; dans l'hydroxyde séché à 110°, le rapport $\text{Ce}^3\text{O}^4 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1$. Il suit de là que les formules des composés acides sont $(\text{Ce}^3\text{O}^4)^{20}4\text{ClH}$ et $(\text{Ce}^3\text{O}^4)^{20}4\text{AzO}^3\text{H}$ pour les composés acides et $(\text{Ce}^3\text{O}^4)^{20}20\text{SO}^4\text{H}^2$ dans les composés neutres. L'hydroxyde séché à 110° est $(\text{Ce}^3\text{O}^4)^{20}10\text{H}_2\text{O}$; chauffé vers 500°, il devient anhydre et perd sa faculté d'être attaqué par les acides faibles (H_2O trouvé : 2,47; calc. : 2,52 0/0).

Le nitrate séché à l'air a $8\text{H}_2\text{O}$ dont il perd la moitié à 110° (trouvé : 0,88; théorie : 0,99 0/0).

	Calculé.	Trouvé.
$(\text{CeO}^3)^{20}$	94,54	94,38
$4\text{AzO}^3\text{H}$	3,47	3,54
$8\text{H}_2\text{O}$	1,99	2,08 (p. diff.)
	100,00	100,00
$4\text{H}_2\text{O}$ à 110°.....	0,99	0,88

Le chlorhydrate séché à l'air a $6\text{H}^2\text{O}$; il en perd 5 à 110° (trou 1.33; calc. : 1.26).

	Calculé.	Trouvé.
$(\text{CeO}^4)^{20}$	96.43	96.34
4ClH	2.05	1.90
$6\text{H}^2\text{O}$	1.52	1.76 (p.)
	100.00	100.00

Le sulfate neutre dans les mêmes conditions a $13\text{H}^2\text{O}$ et se déshydrate complètement vers 300° .

	Calculé.	Trouvé.
$(\text{Ce}^3\text{O}^4)^{20}$	95.39	95.25
SO^4H^2	1.36	1.36
$13\text{H}^2\text{O}$	3.25	3.20
	100.00	99.81

L'existence de ce corps deshydraté est une preuve de plus que la combinaison entre l'oxyde condensé et l'acide se fait sans élimination d'eau.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer à ce propos, de quelles précautions il faut s'entourer pour ne pas aboutir dans l'étude des combinaisons des terres rares, à des résultats tout à fait erronés. L'oxyde céroso-cérique renferme le plus souvent de petites quantités d'acide sulfurique dont une double précipitation par l'oxalique en liqueur acide ne parvient pas toujours à le débarrasser. Cette quantité 0.2-0.3 0/0 passe facilement inaperçue, et en toute autre circonstance n'a aucun intérêt; ici, elle a une importance capitale, car elle donne par le traitement à l'acide nitrique, un composé ne renfermant plus que 80-70 0/0 du composé $(\text{CeO}^4)^{20}4\text{AzO}^3\text{H}$, mélangé à 20-30 0/0 du composé $(\text{Ce}^4\text{O})^{20}\text{SO}^4\text{H}^2$, par conséquent un tout autre rapport pour $\text{Ce}^3\text{O}^4 : \text{AzO}^3\text{H}$. Ces variations que nous avons constatées dès le début de nos recherches et qui ont fait si souvent compliquer notre travail, n'ont trouvé leur explication véritable que le jour où nous avons pu établir le véritable caractère de ces singulières combinaisons.

Nous venons de montrer qu'il existe outre l'oxyde céroso-cérique normal, tel qu'on l'obtient par la précipitation au moyen d'un sel neutre quelconque, le nitrate par exemple, deux autres polymères pouvant exister tous deux à l'état anhydre. L'un fond à très haute température, blanc, absolument insoluble dans C et AzO^3H même en tube scellé à haute température, absolument inattaquable par les mêmes acides dilués et ne donnant par conséquent pas de combinaison avec l'eau; l'autre, jaune serin, stable

100°, se dissolvant vers 180° dans les mêmes acides, s'attaquant rapidement par les acides à 2 0/0 et donnant un hydrate. Mais il existe deux autres degrés de condensation non moins intéressants et non moins faciles à produire.

L'oxyde céroso-cérique normal est éminemment instable. Sitôt qu'on le chauffe au sein de l'eau ou qu'on le dessèche à la température ordinaire, ou qu'on l'abandonne à lui-même pendant quelque temps, ou bien encore qu'on évapore à plusieurs reprises la solution de son nitrate neutre, il change de nature et acquiert des propriétés nouvelles.

Il est très aisé de se convaincre de ce changement d'état. Si l'on dissout le nitrate neutre de l'oxyde céroso-cérique normal dans l'acide nitrique, l'eau ne trouble en aucune façon cette dissolution de couleur rouge; au contraire, si l'on dissout à froid dans l'acide nitrique de l'hydroxyde céroso-cérique préparé depuis quelque temps, la solution est jaune et précipite plus ou moins abondamment dès qu'on ajoute de l'eau. Le précipité ne se forme plus si la liqueur a été chauffée pendant quelque temps ou si elle a été abandonnée à elle-même pendant quelques heures; dans les deux cas elle redevient rouge. Ce précipité, dans lequel le rapport de CeO_2 : AzO^3H = 1:1, donne avec l'eau une solution limpide, un peu opalescente lorsqu'elle est très concentrée, se dissout à chaud dans l'acide nitrique concentré et est à peu près insoluble dans l'eau renfermant 1/8 de son volume AzO^3H .

On prépare ce corps par deux procédés différents. On traite l'hydroxyde céroso-cérique exempt de SO^3 , et délayé dans un peu d'eau avec une quantité de AzO^3H insuffisante pour le dissoudre. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve dans l'eau, et que la solution soit précipitable par quelques gouttes de AzO^3H . On dissout le tout dans l'eau, on laisse déposer, au besoin on filtre et on ajoute 12 cc. de AzO^3H concentré par 100 cc. de solution. Il se précipite un corps gélatineux blanc qu'on lave par décantation avec de l'eau renfermant 12 0/0 de AzO^3H . Le précipité est lavé lorsque la liqueur surnageante ne contient plus que 0.02 0/0 d'oxyde. On recueille le précipité sur un filtre; la filtration est très lente et les premières parties doivent être repassées deux ou trois fois sur le filtre avant de donner un liquide clair. On sèche sur une plaque poreuse, puis sur SO^4H^2 ou à l'étuve vers 30-40°. On peut aussi dissoudre complètement l'hydroxyde en le traitant à chaud par la quantité nécessaire de AzO^3H . On évapore cette solution rouge à sirop, on redissout dans un peu d'eau et l'on évapore encore; au besoin on répète l'opération deux ou trois fois,

elle prend une couleur jaune de plus en plus claire et finit donner un précipité qui se redissout dans une plus grande quantité d'eau. On le précipite par 1/8 de son volume de AzO^3H et l'on continue l'opération comme dans le premier cas. Ce procédé est cependant moins avantageux.

Le corps ainsi obtenu est jaune pâle, il est un peu plus coloré s'il contient des traces de didyme; avec 5 0/0 de ce dernier, il est rouge grenat très foncé. Il est corné, transparent, et ressemble à fait à l'ambre le plus pur. Les propriétés sont analogues à celles du composé $(\text{CeO}^2)^{30}4\text{AzO}^3\text{H}$ qui a été décrit plus haut. Il est précipité de sa solution par les acides, par les nitrates et par les sulfates; ces derniers donnent un composé dissociable dans l'eau quoique à un moindre degré, et perdant finalement la moitié de l'acide. Les alcalis ne donnent un précipité d'hydroxyde que lorsque la moitié de l'acide est saturé. C'est donc encore un sel acide oxyde condensé ayant pour formule $(\text{Ce}^3\text{O}^4)^44\text{AzO}^3\text{H}$. Il peut desséché à 130° , mais perd alors en partie sa solubilité dans l'eau dissous dans l'eau et précipité par ClH à 20 0/0 il se transforme en chlorhydrate, qu'il faut laver à l'alcool dans lequel il est soluble pour le débarrasser de la petite quantité de CeCl^3 qui se forme au moment de la dessiccation.

L'hydroxyde qu'on retire de ces sels acides par l'action de l'ammoniaque est blanc, floconneux; par la dessiccation il devient jaune corné, transparent, assez volumineux; il ne ressemble donc aucune façon à l'hydrate de l'oxyde $(\text{Ce}^3\text{O}^4)^{30}$. L'acide chlorhydrique le réduit très lentement à froid, rapidement à chaud, l'acide nitrique froid ne le dissout presque pas, il le dépolymérise; l'acide dissout assez facilement à chaud en donnant une liqueur d'ambre plus rouge que l'action de la chaleur a été plus prolongée. Transformé par ClH ou AzO^3H dilués, il régénère le chlorhydrate et le nitrate solubles dans l'eau et précipitables par les acides, mais une portion plus ou moins considérable en est réduite à l'état de CeCl^3 transformée en nitrate normal $(\text{Ce}^3\text{O}^4)^44\text{Az}^2\text{O}^5$.

Le nitrate séché à l'air pour composition $(\text{Ce}^3\text{O}^4)^44\text{AzO}^3\text{H}.8\text{H}^2\text{O}$ Il perd à 120° $6\text{H}^2\text{O}$ (trouvé 6,26; calc. 6,18 0/0).

	Calculé.	Trouvé.
$(\text{CeO}^2)^4$	77.61	77.74
$4\text{AzO}^3\text{H}$	11.25	14.03
$8\text{H}^2\text{O}$	8.14	8.23 (p.)
	100.00	100.00

Le chlorhydrate séché dans les mêmes conditions à 17H^2

110° il perd 12H²O (trouvé 11,95; calc. 11,86 0/0) et devient insoluble sans subir d'ailleurs la moindre décomposition, comme cela arrive avec les chlorhydrates de fer décrits par M. Béchamp.

	Calculé.	Trouvé.
(Ce ³ O ⁴) ⁴	75.22	75.54
4ClH.....	8.00	7.72
17H ² O.....	16.78	16.74 (p. diff.)
	100.00	100.00

Le sulfate neutre séché à l'air est (Ce³O⁴)⁴.SO⁴H².9H²O. Il perd 5H²O à 105° et se déshydrate complètement vers 250°.

	Calculé.	Trouvé.
(Ce ³ O ⁴) ⁴	84.17	84.00
SO ⁴ H ²	5.88	6.15
9H ² O.....	9.95	9.56
	100.00	99.71
Perte à 105°.....	5.52	5.38

Lorsqu'on dialyse la solution du nitrate ou du chlorhydrate, elle perd de l'acide mais conserve toutes ses propriétés, à cela près qu'évaporée au bain-marie, elle donne un corps tout à fait insoluble dans l'eau. On arrive ainsi au bout de quelques jours à une composition définitive qui donne pour le rapport (Ce³O⁴) : AzO³H = 100 : 2,38 = 7 : 1 (calc. 2,25 0/0). C'est donc là encore un sel acide d'un oxyde beaucoup plus condensé que le précédent et qui a pour formule (Ce³O⁴)²⁸4AzO³H ou 4ClH et *n*H²O.

On remarquera que cet oxyde est notablement plus condensé que l'oxyde (Ce³O⁴)²⁰ qu'on obtient par la calcination de l'oxalate, et pourtant il conserve toutes les propriétés de l'oxyde (Ce³O⁴)⁴; à l'état hydraté il est jaune foncé, corné, translucide et donne des sels à solution limpide tandis que l'hydrate de l'oxyde (Ce³O⁴)²⁰ est jaune clair, opaque et donne des sels à solutions complètement laiteuses.

On est amené ainsi à considérer l'oxyde céroso-cérique comme formant deux séries d'isomères présentant chacune deux polymères différents.

1° Oxydes obtenus par calcination et donnant, suivant la température, (Ce³O⁴)²⁰ non susceptible de se combiner aux acides, et (Ce³O⁴)²⁰ formant des sels neutres ou acides. Nous les appellerons les *paraoxydes*.

2° Oxydes obtenus par voie humide (Ce³O⁴)²⁸ et (Ce³O⁴)⁴ tous

deux possédant la propriété de saturer complètement ou incomplètement les acides. Nous les appellerons les *metaoxydes*.

Le caractère commun aux deux séries est la formation de sels par simple addition d'acide sans élimination d'eau, sels d'un genre particulier, puisque le radical acide ne peut y être décelé par les réactifs ordinaires. Mais leurs différences ne sont pas moins nettes. Outre la diversité de leur origine, de leurs propriétés physiques et la non existence d'anhydrides pour les oxydes préparés par voie humide, une réaction particulière tend à les distinguer. Lorsqu'on dialyse les sels acides de la première série ils perdent leur acide et se transforment en hydroxydes.

Les sels acides de la seconde série perdent leur acide en se polymérisant et forment des sels tout à fait analogues aux sels primitifs. Cette réaction est extrêmement remarquable, car elle se produit comme nous allons le voir, avec la même netteté pour les sels ferriques.

Il est facile de passer de l'une des séries à l'autre, sauf dans le cas de l'oxyde blanc formé à haute température qui ne se dépolymérise que par les actions les plus violentes (SO^4H^2 bouillant) qui le ramènent directement à l'état monomère en le réduisant partiellement.

En effet, lorsqu'on chauffe avec AzO^3H en tube scellé à 180° l'oxyde $(\text{Ce}^3\text{O}^4)^{20}$, on constate qu'au bout de très peu de temps il devient complètement blanc et la liqueur surnageante très légèrement jaune; si l'on arrête l'opération à ce moment, et si l'on décante l'acide, le corps blanc donne avec l'eau la solution laiteuse de $(\text{Ce}^3\text{O}^4)^{20}4\text{AzO}^3\text{H}$. Mais si l'on continue de chauffer, le corps blanc se dissout en grande partie et la liqueur devient franchement jaune. A ce moment la liqueur claire, additionnée d'eau, donne un abondant précipité; c'est le corps $(\text{Ce}^3\text{O}^4)^44\text{AzO}^3\text{H}$ que nous avons décrit plus haut. En poursuivant l'opération plus loin, tout se dissout, la liqueur prend une teinte rouge et l'eau ne la précipite plus, elle ne contient alors que le nitrate normal $(\text{Ce}^3\text{O}^4)^44\text{Az}^2\text{O}^5$; enfin, par une action encore plus prolongée de la température, le nitrate normal est lui-même détruit, l'oxyde se réduit, la solution se décolore complètement et l'on ne trouve que du nitrate céreux et de l'oxygène qui se dégage lorsqu'on ouvre le tube.

D'autre part, il suffit de deshydrater les hydrates de l'un des metaoxydes et de le maintenir pendant quelque temps vers 500° pour leur faire perdre la faculté de se dissoudre dans les acides concentrés et chauds, et acquérir celle de contracter combi-

raison avec les acides faibles, c'est-à-dire passer à l'état d'oxyde (Fe_2O_3)²⁰.

Ces phénomènes d'isomérisie et de polymérisations successives ne sont pas exceptionnels, comme on serait tenté de le croire, et se rencontrent dans un grand nombre de corps inorganiques. Des faits tout à fait analogues à ceux que nous venons de décrire ont été signalés depuis longtemps sans qu'ils aient pu être interprétés d'une façon plausible. Sous ce rapport le fer a été particulièrement étudié et nous avons rappelé à plusieurs reprises la similitude que ses composés condensés présentent avec les corps que nous décrivons aujourd'hui. Il nous paraît utile de résumer ici et de mettre au point ce qui a été observé (1) et ce que nous avons observé nous-mêmes. Si l'on ajoute successivement de l'hydrate ferrique à une solution de perchlorure de fer qu'on chauffe vers 60° et si l'on arrête l'opération au moment où la liqueur parfaitement limpide, à réaction acide, donne un précipité par l'addition de ClH , on constate que le rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Cl} = 1 : 1$. On peut ajouter à cette solution un alcali sans produire de précipité, jusqu'à ce que la moitié du chlore soit saturée ; elle est intégralement précipitée par les chlorures et les nitrates alcalins, les sulfates donnent un corps entièrement insoluble dans l'eau et dans lequel l'acide sulfurique a remplacé la moitié du chlore. M. Béchamp a attribué à cette combinaison d'oxyde et de perchlorure qu'il considérait comme un oxychlorure la formule $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_3\text{Fe}_2\text{Cl}_6$, mais ses propriétés identiques à celles du chlorhydrate céroso-cérique préparé par voie humide démontrent que sa formule est $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_3 \cdot 4\text{ClH}$ et $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_3 \cdot 4\text{SO}_4\text{H}_2$ pour le sel neutre insoluble. Ce n'est du reste pas le dernier terme de condensation de l'oxyde ferrique, et le perchlorure peut dissoudre des quantités bien plus considérables d'hydroxyde ; M. Béchamp a atteint en effet le rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Cl} = 21 : 6$ et M. Ordway 6 : 1. Mais on peut aller bien plus loin encore. En dialysant une solution de perchlorure aussi saturée que possible d'hydroxyde on obtient un corps que M. Graham (2) a considéré comme de l'oxyde de fer soluble, et dans lequel il a trouvé après dix-neuf jours 1,45 0/0 de Cl qu'il considérait comme une impureté. Après trente jours et alors que le liquide extérieur ne précipitait plus par AzO_3Ag nous avons trouvé 1,37 0/0 et la liqueur avait encore une réaction acide ;

1 P. DE SAINT-GILLES, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. 46, p. 47; 1853. — BÉCHAMP, *ibid.*, t. 57, p. 291; 1859. — SCHEURLE-KESTNER, *ibid.*, t. 57, p. 237; 1857.

2 *Phil. Trans.*, 1861, p. 183.

c'est donc là une quantité limite qui correspond au rap $\text{Fe}^2\text{O}^3 : \text{Cl} = 15 : 1$ ou $16 : 1$ (calc. 1,37 et 1,47 0/0) et qui ne peut être enlevée sans rendre le corps parfaitement insoluble. Le corps de Graham n'est donc en aucune façon de l'oxyde de fer soluble, c'est un sel acide ayant pour formule $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{60}.4\text{ClH}$ (Fe^2O^3)⁶⁴.4ClH (1) possédant toutes les propriétés des corps préparés par M. Béchamp, à cela près qu'il devient insoluble par la déshydratation et correspond à un oxyde plus condensé encore. Il n'est donc pas, comme M. Béchamp l'avait cru, un nombre indéfini de corps ayant des rapports variables entre Fe^2O^3 et Cl, mais un nombre de corps parfaitement définis et leurs mélanges en proportions diverses.

Les oxydes qu'on retire de ces corps par traitement à l'acide azotique sont bruns très volumineux et présentent très nettement le phénomène de l'incandescence lorsqu'on les calcine.

Les nitrates basiques préparés par M. Scheurer-Kestner sont tout à fait analogues aux chlorures de M. Béchamp avec cette différence que la dissolution de l'hydroxyde dans le nitrate neutre fait bien plus difficilement. M. Scheurer-Kestner n'avait obtenu le rapport $\text{Fe}^2\text{O}^3 : \text{AzO}^3\text{H} = 1 : 2$; en opérant à chaud nous avons pu avoir très approximativement $3 : 2$ (trouvé 27.38; calc. 25.83).

Ce corps a été soumis à la dialyse pendant près de 6 mois. Lorsqu'il est sorti du dialyseur il s'est coagulé au bout de quelques heures. Le coagulum séparé par filtration de la liqueur incolore ne renferme plus de fer, et séché à l'étuve à 35° a donné pour le rapport $\text{Fe}^2\text{O}^3 : \text{AzO}^3\text{H} 100 : 2,41 = 11 : 1$. Le corps est donc $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{56}.4\text{AzO}^3\text{H}$ c'est-à-dire de même condensation à peu de chose près que le chlorhydrate de Graham. Nous pensons que cette formule est la plus probable, car l'analyse du chlorhydrate a été faite sur la base de la dissolution donnant un précipité extrêmement volumineux et difficile à laver. On voit ainsi que non seulement le corps dissous, mais encore le corps *coagulé* est encore un nitrate acide.

Tout autre est le corps obtenu par Péan de Saint-Gilles, qu'il avait considéré aussi, mais sans aucune preuve analytique, comme un oxyde de fer modifié se distinguant par sa solubilité dans l'eau. Il le préparait en faisant bouillir pendant un grand

(1) Ces formules ne doivent être considérées que comme approximatives. Notre but était de montrer les analogies avec le composé de cérium, et la condensation de l'oxyde de fer, non de déterminer d'une façon précise le degré de cette condensation. Nous croyons même que la formule $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{60}.4\text{ClH}$, déduite de l'analyse du nitrate que nous donnons plus loin, est la plus rapprochée de la vérité (rapport calculé sur $14\text{Fe}^2\text{O}^3 : \text{Cl} = 100 : 1,58$).

nombre d'heures une solution d'acétate ferrique; la solution devenue de couleur rouge brique et opalescente était précipitée par ClH et le précipité séché sur de la porcelaine déglazée. Guidés par les propriétés que nous avons observées dans les composés analogues du cérium nous avons remplacé ce mode de procéder tout à fait défectueux par une méthode de préparation aussi simple que rapide. Si l'on chauffe à 200° l'un des composés de M. Béchamp préparés par saturation aussi complète que possible de Fe^2Cl^6 par l'hydroxyde ferrique et devenu complètement insoluble par la dessiccation, il perd de l'acide chlorhydrique et arrive au bout d'un temps plus ou moins long à poids constant. A ce moment il a complètement changé d'aspect, il est devenu rouge brique foncé et soluble dans l'eau, avec laquelle il donne une solution trouble par réflexion, limpide par transparence.

Dans deux essais faits à 220° et à 210° nous avons eu pour le rapport $(\text{Fe}^2\text{O}^3) : \text{Cl}$ dans le premier cas 100 : 2.06 et dans le second 100 : 1.93 ; le rapport calculé par $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{11} : \text{Cl} = 100 : 2.12$. Ce corps jouit de toutes les propriétés des corps de Péan de St-Gilles ; sa solution précipite par les acides, les nitrates, les chlorures et les sulfates, ces derniers avec formation d'un corps insoluble dans l'eau. Il est fort peu soluble dans l'eau (0.085 0/0) et sa puissance colorante est extrême, car on peut diluer la solution de 100 fois son volume d'eau et observer encore très nettement une coloration jaune. C'est cette faible solubilité qui donne l'illusion qu'une « trace » d'un alcali, comme le dit P. de St-Gilles, précipite le composé ; en réalité il en faut assez pour saturer la moitié du chlore qu'il contient. D'après les considérations que nous avons exposées plus haut sa formule est donc $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{11}.4\text{ClH}$, le sulfate neutre étant $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{11}\text{SO}_4\text{H}_2$. L'oxyde qu'on en retire par l'action de l'ammoniaque est rouge brique, pulvérulent, très dense et ne présente pas le phénomène de l'incandescence, lorsqu'on le calcine. On peut ranger ainsi les oxydes de fer comme les oxydes céroso-cériques, en deux séries distinctes.

1° Oxydes obtenus à température élevée et donnant soit $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{11}$ inattaquable aux acides, soit $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^{11}$ se combinant aux acides et formant les sels acides rouges solubles avec opalescence, de Péan de Saint-Gilles. La dialyse les décompose comme les sels céroso-cériques de la série *para*, avec perte de l'acide et formation d'hydroxyde rouge. Comme pour les oxydes céroso-cériques, nous les appellerons *paraoxydes*.

2° Oxydes obtenus par voie humide, soit en dissolvant l'hydroxyde dans ce sel neutre, soit en éliminant l'acide par la dialyse,

et présentant deux degrés de polymérisation (Fe^{O^3})⁴ et (Fe^{O^3})⁴ tous deux susceptibles de se combiner aux acides et de former des sels acides et neutres rouge brun, très solubles, et donnant une solution parfaitement limpide. Comme pour les paraoxydes céroso-cériques, la dialyse produit une polymérisation de l'oxyde (Fe^{O^3})⁴ mais ne transforme en aucun cas le sel en hydroxyde. Nous les appellerons les *métoxydes*.

Entre ces deux séries, il y a plus qu'une différence de condensation, car, non seulement les propriétés physiques des deux sortes d'oxydes sont complètement différentes, mais les actions qui font passer le corps type de Béchamp à un corps quinze fois plus condensé, ne permettent pas de transformer le corps de P. de St-Gilles (Fe^{O^3})⁴⁴.4ClH en corps de Graham (Fe^{O^3})⁶⁴.4ClH. Il y a une véritable isomérisie fort analogue à celle qui existe entre les sels violets et les sels verts de chrome, les uns et les autres pouvant être plus ou moins polymérisés.

Il s'établit ainsi une analogie remarquable entre les oxydes de formules fort différentes, $\text{ThO} \cdot \text{Ce}^{\text{O}^3}$, Fe^{O^3} , et probablement aussi SnO^2 (1), TiO^2 , qui deviennent tous identiques dans leurs composés, *parce que leurs molécules condensées sont toutes des radicaux bivalents, jouant le rôle de bases fortes*.

Lanthane et didyme. Il est facile de montrer que ces deux terres ont également une grande tendance à la polymérisation. Lorsqu'après les avoir calcinées à très haute température, on les traite immédiatement par la quantité de ClH ou AzO^3H suffisante pour les transformer en sels neutres, dilués dans beaucoup d'eau froide, on constate qu'ils ne se dissolvent pas ou ne se dissolvent que lentement et partiellement. Mais la condensation est ici très instable, et tout se dissout si l'on chauffe ou si l'on ajoute même à froid un grand excès d'acide. Les oxydes de ces séries appartenant à ce que nous avons appelé les paraoxydes, ne sont donc pas susceptibles de former avec les acides des composés comparables à ceux de l'oxyde céroso-cérique calciné, ou à ceux de l'oxyde rouge de fer, mais ils les produisent facilement, comme nous

(1) Les corps intéressants récemment décrits par M. Engel nous paraissent devoir rentrer dans la même catégorie. Leur solution est fortement acide (ils décomposent le marbre), ils sont précipitables par les acides. Leurs formules ne seraient donc pas $\text{Sn}^{\text{O}^3}\text{O}^3\text{Cl}^4 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ (meta) et $\text{Sn}^{\text{O}^3}\text{O}^3\text{Cl}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ (para), mais bien $(\text{SnO}^2)^4 \cdot 4\text{HCl} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ et $(\text{SnO}^2)^6 \cdot 4\text{HCl} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. La seule différence très curieuse que nous constatons entre ces corps et ceux que nous avons décrits, est la polymérisation *identique* des deux isomères. Aux composés de M. Engel se rattache certainement l'acide stannique *soluble* de Graham.

le montrerons par la suite, lorsque combinés au cérium, ils se trouvent à l'état d'oxydes complexes. Il en est autrement pour les oxydes obtenus par voie humide. Si l'on ajoute goutte à goutte à une solution chaude de nitrate de La ou Di de l'ammoniaque diluée, on voit apparaître un précipité grumeleux d'hydroxyde qui se dissout à mesure qu'il se produit, jusqu'au moment où le liquide se trouble par suite de la formation d'un corps tout différent, qui est gélatineux, difficilement filtrable. Dans ces corps qui ont été depuis longtemps préparés par Hermann et Marignac, le rapport $MO : Az^2O^3 = 5 : 1$. Ils sont à peu près insolubles dans l'eau et peuvent être considérés comme des sels neutres de la molécule bivalente $(MO)^2$ correspondant aux sels analogues du cérium $(Ce^3O^4)^2AzO^3H$ et $(Ce^3O^4)^2SO^4H^2$ dont nous avons parlé. Les sels acides correspondants, solubles dans l'eau et précipitables par les acides ne paraissent pas exister pour le lanthane et le didyme, mais nous ferons voir qu'ils existent dans les oxydes mixtes, que ces deux terres forment avec l'oxyde céroso-cérique.

Les terres de l'Yttria semblent se polymériser davantage que les oxydes de lanthane et de didyme. On connaît, en effet, des corps cristallisables dans lesquels le rapport $YO : Az^2O^3 = 2 : 1$.

En opérant sur le mélange des terres yttriques extraites de la monazite et dont le poids moléculaire est de $M' = 92$, nous avons obtenu, soit par l'action d'une quantité insuffisante de AzO^3H sur les oxydes calcinés, soit par l'action de l'ammoniaque diluée sur la solution des nitrates neutres, des composés parfaitement analogues du lanthane et du didyme et dans lesquels le rapport $YO : Az^2O^3 = 7 : 1$ (trouvé 16.97; théorie 16.77 0/0).

Conclusion. — Il ressort des faits qui viennent d'être exposés, deux conclusions que nous croyons devoir signaler tout particulièrement à l'attention des chimistes.

La première, c'est que les oxydes métalliques, quel que soit leur degré d'oxydation, peuvent non seulement se polymériser avec une extrême facilité, mais encore présenter de véritables isomères, tels qu'on les comprend en chimie organique. Des faits de cet ordre ont été entrevus depuis fort longtemps, sans qu'on y ait donné beaucoup d'importance, mais ils apparaissent ici avec une telle simplicité et une telle netteté, que leur caractère général ne laisse subsister aucun doute.

Ils n'appartiennent pas seulement aux terres rares, ils se rencontrent dans l'histoire d'un grand nombre d'oxydes les plus divers, fort dissemblables entre eux à tous les autres points de vue. Les terres rares présentent seulement cette faculté de condensation

d'une façon particulièrement frappante et qui permet d'en suivre les degrés dans des combinaisons faciles à obtenir et parfaitement définies. Nous croyons donc que les considérations que nous avons réunies dans les pages précédentes, jettent un jour nouveau sur une grande classe de composés, restés jusqu'à présent à l'état de véritables énigmes, et permettent d'interpréter tout naturellement un ensemble de faits en apparence très disparates.

La seconde conclusion qui ne semble pas moins intéressante, c'est la nouvelle conception qui se dégage sur la basicité des sels. Ce qu'on appelle les sels basiques constitue, il faut bien le dire, une des étrangetés les moins soutenables de la chimie. Le sel neutre étant un composé saturé, comment peut-il exister un composé plus saturé encore, sans que la capacité de saturation — une vue fondamentale de la chimie — ne devienne un non-sens? Il y a plus, si une molécule d'oxyde peut se combiner, suivant les circonstances, avec des fractions variables de molécules ou d'acide, la notion de valence sur laquelle on s'appuie à chaque instant, n'est plus qu'un mot sans aucune signification précise. Et ce ne sont pas seulement les considérations théoriques qui sont ainsi remises en question; les faits d'observation les mieux établis deviennent invraisemblables. Voici des composés qui renferment plusieurs molécules de base de plus qu'il ne faut pour saturer l'acide, et qui, comme les sels de mercure, de bismuth, de plomb, existent en présence d'un énorme excès de ce même acide; qui lorsqu'ils sont solubles, comme dans le cas des composés du thorium, du cérium, de fer, de l'étain, que nous venons de décrire, rougissent fortement le tournesol et sont précipités de leurs solutions par les acides; quel droit avons-nous de les appeler basiques?

On a bien essayé de les ramener soit à la notion de « valences supplémentaires », soit à celle de « combinaisons moléculaires », mais ces deux notions ne sont que des termes vagues qu'on applique à deux vastes compartiments, dans lesquels on jette un peu pêle-mêle, tout ce que les théories actuelles ne parviennent pas à expliquer.

Combien plus simple et plus compréhensive est l'interprétation qui se déduit très clairement des faits que nous venons de passer en revue. Les sels basiques sont des composés saturés ou même acides d'oxydes à molécules condensées et ayant nécessairement changé leur valence par le fait même de la condensation. Sans doute, les composés que nous décrivons dans ce mémoire, sont des sels d'un genre particulier, puisque les composants ne peuvent y être caractérisés par leurs réactions ordinaires, et que la combinaison se fait

sans élimination d'eau, mais un très grand nombre d'autres composés à propriétés normales et décrits depuis longtemps, rentrent dans la même conception. On connaît des sulfates, nitrates, chlorates, chlorures, iodures, bromures, dans lesquels se retrouvent invariablement, l'oxyde $(\text{CuO})^4$ ou $(\text{PbO})^3$ et $(\text{PbO})^4$ ou $(\text{HgO})^3$ pour ne citer que les corps les mieux étudiés.

Cette conception a le grand avantage de ramener à un même phénomène, au phénomène de condensations successives, avec changement de valence, les composés à excès de base et les composés à excès d'acide comme $(\text{TuO}^3)^4$, $(\text{MO}^3)^4$, $(\text{SiO}^3)^3$, etc. Mais après avoir critiqué la façon classique de concevoir les choses, nous ne voudrions pas tomber sous le coup des mêmes reproches, en prétendant étendre notre interprétation à tout cet ensemble de corps qu'on désigne sous le nom général de « sels basiques. » Ensemble très hétérogène qu'il faudrait tout d'abord classer en catégories distinctes, n'ayant peut-être entre elles que d'apparentes ressemblances.

Beaucoup de ces corps ne sont certainement que des produits d'addition comparables aux sels doubles, comme le cobalticyanure admirablement cristallisé $\text{Cy}^{12}\text{Co}^2\text{Ba}^3$, BaO^3H^2 , préparé jadis par Wesselsky [*Sitz. B. d. W. Ak.* (2), t. 60, p. 261; 1869] et tout à fait semblable au sel $\text{Cy}^{12}\text{Co}^3\text{Ba}^3$. BaCl^2 décrit par le même auteur.

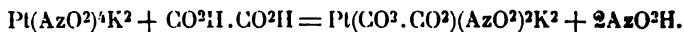
D'autres ont peut-être une structure infiniment plus complexe, et défient actuellement toutes les explications qu'on pourrait proposer, parce que la notion elle-même de valence des oxydes qu'on considère tantôt anhydres, tantôt, et suivant les besoins, à l'état plus ou moins hydraté, n'a pas la précision nécessaire pour rendre compte de tous les faits connus.

N° 27. — Sur les sels complexes du platine : oxalates et nitrites; par M. M. VÈZES.

Dans un travail antérieur (*Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 875; 1898), j'ai fait voir que les platooxalates $\text{Pt}(\text{CO}^2\text{CO}^2)^2\text{M}^2$ et les chloroplatinites PtCl^4M^2 (M représentant un atome d'un métal monovalent) peuvent être rattachés à un même type général, celui des platosels PtX^4M^2 , cette relation étant mise en évidence par les réactions de double décomposition qui, l'une en liqueur neutre, l'autre en liqueur acide, permettent de passer de l'une à l'autre de ces deux classes de sels. Une relation analogue existe entre les platooxalates et les platonitrites $\text{Pt}(\text{AzO}^2)^4\text{M}^2$: il est possible en effet de passer des uns aux autres par des réactions de double

décomposition. Ces réactions, il est vrai, sont ici plus compliquées que dans le cas précédent, à cause de l'existence de corps intermédiaires, doués d'une grande stabilité et prenant très facilement naissance, tandis qu'il ne paraît se former aucun produit analogue dans la réaction de passage des chloroplatinites aux platooxalates.

I. *Action de l'acide oxalique sur le platonitrite de potassium.* — Versons en effet, dans une solution concentrée et chaude de platonitrite de potassium, une solution d'acide oxalique, en quantité telle que le mélange renferme un peu plus d'une molécule d'acide par molécule du sel : la liqueur passe au vert, et donne lieu à un dégagement de vapeurs nitreuses que l'on peut accélérer en la portant à l'ébullition. Puis ce dégagement cesse, en même temps que la liqueur prend une teinte jaune d'or. Abandonnée alors au refroidissement, elle fournit un abondant dépôt cristallin jaune clair, agissant sur la lumière polarisée. Le sel ainsi obtenu correspond à la formule $\text{Pt}(\text{CO}^2.\text{CO}^2)(\text{AzO}^2)^2\text{K}^2 + \text{H}^2\text{O}$, et il a pris naissance dans ces conditions par une réaction régulière d'échange :



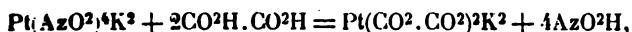
Ce sel, que nous nommerons platooxalonitrite de potassium, est ainsi un produit de substitution du platonitrite, dans lequel deux groupes $\text{X} = \text{AzO}^2$ dérivés de l'acide azoteux AzO^2H sont remplacés par le radical divalent $\text{X}^2 = \text{CO}^2.\text{CO}^2$ dérivé de l'acide oxalique $\text{CO}^2\text{H}.\text{CO}^2\text{H}$. Il correspond par sa constitution aux sels mixtes chloroazotés, bromoazotés et iodoazotés, comme lui très stables en solution aqueuse, que j'ai obtenus antérieurement (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 29, p. 145 et suiv.; 1893) par l'action ménagée des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique sur le platonitrite de potassium : le platodichloronitrite $\text{PtCl}^2(\text{AzO}^2)^2\text{K}^2$, le platodibromonitrite $\text{PtBr}^2(\text{AzO}^2)^2\text{K}^2$, enfin le platodiiodonitrite $\text{PtI}^2(\text{AzO}^2)^2\text{K}^2$, ce dernier déjà obtenu par Nilson (*Journ. f. prakt. Ch.*, 2^e série, t. 21, p. 172; 1880) par une voie différente. La réaction exercée par l'acide oxalique est analogue à celle qu'exercent ces hydracides, avec cette seule différence que, vu sa bibasicité, une seule molécule d'acide, au lieu de deux, intervient dans la réaction.

Si l'on emploie, dans cette réaction, une quantité d'acide oxalique moindre que celle indiquée plus haut, on obtient encore le même sel; mais l'eau mère de sa cristallisation, concentrée à son tour, laisse déposer, inaltéré, une partie du platonitrite employé. Il ne se forme donc pas, dans ces conditions, de sel stable dont la composition soit intermédiaire entre celle du platonitrite et celle du platooxalonitrite, et qui corresponde au platomonochloronitrite

$\text{PtCl}(\text{AzO}^2)^3\text{K}^2$ et au platomonobromonitrite $\text{PtBr}(\text{AzO}^2)^3\text{K}^2$ que j'ai décrits autrefois (*loc. cit.*, p. 178 et 194).

L'emploi d'un excès d'acide oxalique ne fournit pas non plus d'autre sel mixte que le platooxalonitrite; mais il a pour effet d'altérer l'aspect du produit obtenu. Sa couleur devient plus foncée, passe au jaune brun, puis enfin au vert jaunâtre, sans que sa composition varie sensiblement. L'analyse de ce sel vert, qui sera publiée ultérieurement, montre en effet qu'il possède encore, sauf un léger excès de carbone et un très léger déficit d'azote, la composition du platooxalonitrite : on peut conclure de là que c'est du platooxalonitrite, modifié dans son aspect par son mélange avec un peu de platooxalate.

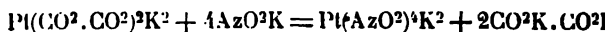
Si l'on fait agir en effet sur le platonitrite un grand excès d'acide oxalique, et si l'on prolonge l'action de la chaleur sur le mélange, on voit la liqueur brunir et fournir par refroidissement, en même temps que ce sel vert, de très fines aiguilles rouge-cuivre de platooxalate de potassium $\text{Pt}(\text{CO}^2.\text{CO}^2)^2\text{K}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$, résultant de la réaction d'échange total :



* correspondant parfaitement à la description que Söderbaum a donnée (*Studier öfver Platooxalylföreningar*, p. 21; *thèse Upsal*, 1898) de l'isomère foncé de ce sel (voir *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 876). On voit par là que le platooxalate constitue bien, comme on devait s'y attendre, le terme final de la réaction de l'acide oxalique sur le platonitrite. Mais l'élimination de l'acide azoteux est difficilement complète, et l'on obtient toujours, en même temps que ces aiguilles rouge-cuivre, des cristaux verdâtres du platooxalonitrite impur signalé plus haut. La séparation de ces deux sels, tous deux peu solubles à froid, est très difficile : tout au plus peut-on, par des cristallisations fractionnées en solutions sursaturées, obtenir des mélanges riches en l'un ou l'autre des deux sels. De là résulte que la réaction qui vient d'être décrite, bien qu'elle mette en évidence la relation existant entre les platonitrites et les platooxalates, ne saurait constituer une méthode commode pour la préparation du platooxalate foncé de potassium.

II. *Action de l'azotite de potassium sur le platooxalate de potassium.* — Söderbaum (*loc. cit.*, p. 78; et *Berichte*, t. 21, p. 267 Ref; 1888) a observé qu'un excès d'azotite de potassium, ajouté à la solution chaude du platooxalate foncé de potassium, la décolore et donne lieu, après refroidissement, à un dépôt de platonitrite. Le

passage du platooxalate au platonitrite s'effectue donc, en neutre, par la réaction :



J'ai, en effet, vérifié ce résultat. Mais j'ai constaté, et qu'il est possible, en employant des doses modérées et progressives d'azotite de potassium, de repasser dans l'ordre inverse par les états intermédiaires signalés au paragraphe précédent, obtient, en effet, successivement le sel verdâtre étudié puis le platooxalonitrite normal, enfin le platonitrite, qui est le terme final de la réaction.

De plus, tandis que Söderbaum annonce que le platooxalate est seul susceptible de cette transformation et que l'azotite de potassium est sans action sur la solution du platooxalate et qu'il est observé, au contraire, que l'azotite de potassium agit sur le platooxalate comme sur l'autre des deux isomères. Voici, en effet, les analyses analytiques relatives au produit cristallisé incolore obtenu par l'action d'un excès d'azotite de potassium sur le platooxalate de potassium :

I. 0^{gr},4966 de matière, desséché à froid, et n'ayant rien perdu de son poids après 24 heures de chauffe à 110-120°, a été pulvérisé au rouge sombre et a fourni dans ces conditions, avec d'abondantes vapeurs nitreuses, un résidu de 0^{gr},4289, paraissant consistant en platine et azotate de potassium; ce résidu, chauffé au rouge avec un excès d'acide sulfurique, a fourni 0^{gr},2130 de platine et (calculé) de sulfate de potassium contenant 0^{gr},0838 de potassium.

II. 0^{gr},8678 de la même matière, chauffé au rouge avec un excès d'acide tungstique, a fourni (après passage des gaz dégagés à travers des colonnes chauffées de cuivre et d'oxyde de cuivre) 0^{gr},8678 d'azote à 0° et 760 mm., pesant 0^{gr},1052.

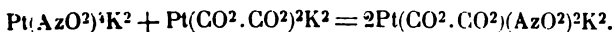
	Calculé.		Trouvé.
Pt.....	191.8	42.60	42.89
2K.....	78.2	17.10	16.88
4Az.....	56.2	12.29	" 12
8O.....	128.0	28.01	"
Pt(AzO ²) ² K ²	457.2	100.00	"
Pt + 2AzO ³ K.....	369.1	80.71	80.47
Pt + SO ³ K ²	397.1	86.86	86.37

Le platooxalate clair de potassium est donc, comme le sel correspondant, transformable en platonitrite par l'action d'un

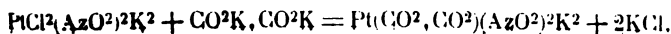
te de potassium, avec cette seule différence que, même en ayant une dose très faible de réactif, on n'obtient jamais, avec l'oxalate clair, le sel verdâtre signalé plus haut; le seul terminaison est, dans ce cas, le platooxalonitrite normal. L'erreur commise ici par Söderbaum est aisée à expliquer, ce platooxalonitrite ayant la même couleur jaune pâle que le platooxalate clair et tant, dans un examen superficiel de la réaction, être facilement confondu avec lui. Quant à l'absence du sel verdâtre parmi les produits de cette réaction, elle paraît devoir s'expliquer par la nature de la liqueur: c'est là un point sur lequel je me propose d'éclaircir, car son étude semble devoir conduire à la véritable interprétation de l'isomérisie des deux platooxalates.

Remarquons enfin que l'impossibilité d'obtenir, dans les réactions qui viennent d'être étudiées, d'autre sel stable, de composition intermédiaire entre le platonitrite et le platooxalate, que le platonitrite normal ou sa modification verdâtre, met de nouveau en évidence la stabilité particulière que présentent, parmi les platonitrites mixtes, les combinaisons de la forme $PtX^3Y^3K^3$, fait qui résulte déjà de mes recherches antérieures (*Ann. Chim. Phys.*, série, t. 29, p. 181, 193, 197, 206; 1893) et sur lequel Miolati et Adicanti della R. Acad. dei Lincei, année 1896, vol. 2, p. 144, ont insisté récemment.

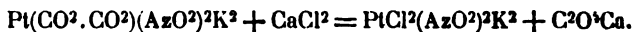
I. *Autres modes de production du platooxalonitrite de potassium.* — Les relations existant entre les platooxalates et les platonitrites, et notamment celle qui résulte de l'existence d'un platooxalonitrite intermédiaire, peuvent encore être mises en évidence par d'autres réactions dans lesquelles ce même sel prend naissance. Il peut, en effet, être obtenu par le mélange en quantités équivalentes de solutions du platonitrite et du platooxalate; la variété intermédiaire de ce dernier sel donnant ainsi naissance à l'oxalonitrite normal, l'isomère foncé fournissant, au contraire, le sel verdâtre, composition presque identique, qui a été signalé plus haut :



De plus il est aisé à prévoir, et l'expérience vérifie, en effet, que les sels chloroazotés, bromoazotés et iodoazotés du platine, de la forme $PtX^3Y^3K^3$, fourniront l'oxalonitrite par la même réaction qui permet de passer des sels chlorés, bromés ou iodés à l'oxalate. C'est ainsi que l'action d'un excès d'oxalate neutre de potassium sur le platodichloronitrite de potassium $PtCl^2(AzO^3)^2K^2$ fournit encore le platooxalonitrite normal :



Le passage inverse du platooxalonitrite au platodichloronitrite se produit tout aussi facilement par double décomposition avec un chlorure métallique capable de fournir un oxalate insoluble. C'est ainsi que l'action des chlorures de calcium, de plomb, de cuivre, etc., fourni, avec un dépôt d'oxalate du métal considéré, une liqueur jaune donnant après concentration une cristallisation de platodichloronitrite de potassium. On a, par exemple, dans le cas du chlorure de calcium :



De même, le platodibromonitrite et le platodiiodonitrite ont été obtenus à partir du platooxalonitrite, l'un au moyen du bromure de magnésium, l'autre au moyen de l'iodure de plomb.

Ces réactions montrent que les groupes CO^2 de l'oxalonitrite jouent dans ce corps le même rôle que les atomes de chlore, de brome ou d'iode dans les sels mixtes précédents, et contribuent ainsi à mettre en évidence l'analogie de constitution existant entre ces trois classes de sels complexes du platine : les oxalates, les chlorures et les nitrites.

(Université de Bordeaux, laboratoire de chimie minérale
de la Faculté des sciences.)

**N° 28. — Sur les dinitrodiphénylcarbamides symétriques ;
par M. Henri VITTENET.**

On ne connaît actuellement que quelques diphénylcarbamides substituées. Nous citerons la métadinitro-, la paradichloro- et la paradibromodiphénylcarbamide. Encore ces substances ont-elles été incomplètement étudiées. Il nous a paru intéressant de compléter ces séries et d'approfondir les dérivées de ces urées.

Pour leur préparation, nous avons mis en œuvre le procédé général consistant à faire réagir COCl^2 sur l'aniline substituée et ses homologues. Parallèlement nous avons eu recours à l'action des bases sur les carbonates phénoliques et en particulier sur le carbonate de phényle, méthode également générale dont MM. les professeurs Cazeneuve et Moreau tirent actuellement profit pour la préparation d'uréthanes aromatiques.

Ayant obtenu des résultats négatifs avec certaines bases mises en présence du carbonate de phényle, nous en tirerons des considérations d'ordre général intéressantes.

Dans ce mémoire, nous étudierons successivement les nitrocar-

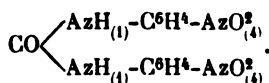
amides, les bases qui en dérivent ainsi que leurs combinaisons stanniques.

Dinitrodiphénylcarbamide 1 : 4. — Nous chauffons pendant 2 heures, à 200°, au bain d'huile :

Carbonate de phényle..... 1 molécule
Paranitraniline..... 2 —

La masse fond, puis se solidifie peu à peu en un produit jaune verdâtre possédant une forte odeur de phénol. Après l'avoir épuisé par l'alcool chaud, il reste une poudre cristalline jaune clair assez soluble dans le nitrobenzène bouillant; peu soluble dans l'alcool bouillant (1 0/00 env.); un peu plus soluble dans un mélange d'acide acétique et d'acide azotique (AzO^3H à 42° B., 350 gr.; $-\text{CH}^3\text{COOH}$ crist., 170 gr.); insoluble dans l'eau, le benzène, le chloroforme, l'acétone, l'éther. Se sublime sans fondre au delà de 310° (1).

L'alcool bouillant nous a donné par refroidissement des aiguilles soyeuses jaune clair répondant à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Matière.....	0,2975 ^{gr}	0,3100 ^{gr}	0,2106 ^{gr}
H ² O.....	0,0931	0,1016	"
CO ²	0,5667	0,5914	"
Az.....	"	"	32 ^{cc} ,6 à 19°
Pression.....	"	"	746 ^{mm} à 17°

Soit en centièmes :

	Trouvé.			Calculé.
	I.	II.	III.	
C.....	51.95	52.03	"	51.65
H.....	3.47	3.64	"	3.34
Az.....	"	"	18.87	18.54

Cette paradinitrodiphénylcarbamide traitée par SO^4H^2 concentré et chaud donne la réaction des urées, c'est-à-dire dégage CO^2 . Chauffée, elle se sublime sans fondre vers 300°.

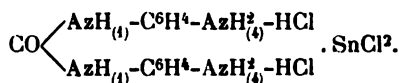
Réduite par $\text{Sn} + \text{HCl}$, elle donne d'abord un dérivé stannique

1. Les points de fusion indiqués sont pris sur bain de mercure.

puis un chlorhydrate de base correspondante d'où nous avons la base elle-même.

Dérivé stannique. — Il se présente sous la forme de fines blanches solubles dans l'eau acidulée par HCl et dissociale l'eau pure.

Il répond à la formule :



L'analyse nous a donné :

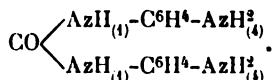
Matière.....	0gr, 3527
Az.....	35cc à 19°
Pression.....	746mm à 19

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az.....	11.16	11.11

Ce corps, soumis à l'action de la chaleur, se décompose fondre. Il a été dissous dans l'eau et précipité par H²S. La incolore, séparée de SnS, est évaporée dans le vide. Elle des cristaux blancs, très solubles dans l'eau, qui correspondent chlorhydrate de diamidodiphénylcarbamide 1 : 4.

Diamidodiphénylcarbamide 1 : 4. — L'addition d'amm dans la dissolution aqueuse du chlorhydrate précédent, une base qui se sépare en fines aiguilles blanches solub l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant, se sublimant sans vers 310°, et répondant à la formule :



L'analyse nous a donné :

Matière.....	0gr, 1044
Az.....	22cc, 4 à 21
Pression.....	741mm à 18

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé
Az.....	23.82	23.14

MM. Schiff et Ostrogovich (1) ont obtenu cette base par

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 293, p. 377.

thode détournée, en faisant réagir l'urée sur l'acétylphénylènediamine, et en saponifiant par l'eau et HCl bouillant la bisacétamidodiphénylcarbamide ainsi obtenue.

MM. Fleischer et Nemes (1) l'ont préparée en réduisant par $\text{Sn} + \text{HCl}$ la tétranitrodiphénylcarbamide résultant de l'action préalable de AzO^3H sur la diphenylurée. Ils ont isolé le dérivé stannique que nous avons préparé et ont constaté dans les eaux-mères de la paraphénylènediamine. Leur dérivé tétranitré, qu'ils n'ont pas réussi à isoler à l'état de pureté, leur a donné, comme pourcentage en C, des chiffres intermédiaires entre la tétranitrodiphénylcarbamide et le tétranitroazoxybenzène. Ayant obtenu, dans la réduction de ce dérivé nitré, simultanément de la diamidodiphénylcarbamide et de la paraphénylènediamine, ils en ont conclu :

1° Que deux (AzO^2) de la tétranitrodiphénylcarbamide disparaissent dans la réduction ;

2° Que la présence de paraphénylènediamine dans les produits de cette réduction atteste la formation de tétranitroazoxybenzène dans l'action de AzO^3H sur la diphenylcarbamide.

Or, nous avons obtenu de la paraphénylènediamine en partant de la dinitrodiphénylcarbamide 1 : 4 préparée synthétiquement par l'action du carbonate de phényle sur la paranitraniline, et dont nous avons analysé le chlorhydrate qui nous a donné les résultats suivants :

Matière.....	0gr, 2164
Az.....	34cc, 1 à 16°
Pression.....	749 ^{mm} , 1 à 15°

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az.....	15.85	15.46

Cette hypothèse émise par MM. Fleischer et Nemes dans le but d'expliquer la synthèse du tétranitroazoxybenzène à partir de la diphenylcarbamide et de l'acide azotique ne nous paraît donc pas rationnelle.

Dinitrodiphénylcarbamide 1 : 3. — Nous chauffons pendant 3 heures, à 200°, au bain d'huile :

Carbonate de phényle.....	1 molécule
Métanitriline.....	2 —

La masse brunâtre est lavée à l'alcool froid ou au benzène qui

se colorent en brun et laissent un résidu jaune cristallin. Ce résidu est dissous à saturation dans l'alcool à 95° bouillant, puis cristalliser par refroidissement lent. Nous obtenons ainsi 4 sortes de cristaux : les uns jaune clair et les autres blancs (1) ; le corps jaune est celui qu'ont imparfaitement décrit tous les chimistes qui ont eu ce corps entre les mains, savoir :

A. Brüchner (2), en oxydant de la sulfodinitrodiphénylcarbamide par PbO_2 . Aiguilles jaunes fondant au delà de 100°;

Losanitch (3), par action de I en excès en liqueur alcoolique de la dinitrodiphénylthiocarbamide. Aiguilles jaunes fondant à 100°;

H. Richter (4), par action de COCl_2 sur la métanitrilaniline;

Curtius (5), par action de AzO^3H concentré sur la diphénylcarbamide. Aiguilles jaunes fondant à 217-250° ;

A. Struve et Radenhausen (6), par action de l'eau bouillante sur la métanitrobenzamide. Petites aiguilles jaunes claires fondant à 100°.

De cette bibliographie il ressort :

1° Que les points de fusion de la métadinitrodiphénylcarbamide ne concordent pas ;

2° Que la couleur jaune de ce même produit est la seule constatée par les auteurs.

Or, si nous reprenons le produit réactionnel résultant de l'action du carbonate de phényle sur la métanitrilaniline, par un mélange bouillant à volumes égaux d'alcool à 93° et d'acide acétique diluable, et que nous abandonnions la solution au refroidissement après filtration à chaud, nous obtenons des aiguilles blanches longues parfois de 1 centimètre. Ces aiguilles chauffées sur un bain de Hg deviennent jaunes vers 190°, puis fondent exactement à 217°.

Si nous reprenons la même masse réactionnelle par un autre dissolvant, par de l'alcool bouillant, en ayant soin de la débarrasser de quelques cristaux jaunes non dissous de façon à constituer un semencement, nous obtenons par refroidissement des cristaux entièrement jaunes. Et la solution alcoolique mère refroidie et évaporée donne par évaporation spontanée des lamelles jaunes claires transparentes qui, chauffées au sein d'un liquide qui ne les dis-

(1) Cette isomérisie physique fait l'objet de recherches que je poursuis sous la direction de M. Offret, professeur de minéralogie à la Faculté des sciences de Lyon.

(2) *D. ch. G.*, 2^e p., t. 7, p. 1235.

(3) *Ibid.*, t. 16, p. 50.

(4) *Dissertation*. Bâle, 1893.

(5) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 160, p. 213; 1895.

(6) *Ibid.*, t. 160, p. 227; 1895.

Soit en centièmes :

	Trouvé.								Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
C.....	22.96	22.87	»	»	»	»	»	»	22.54
H.....	2.96	2.65	»	»	»	»	»	»	2.39
Az.....	»	»	8.51	8.49	»	»	»	»	8.06
Cl.....	»	»	»	»	31.13	31.38	»	»	30.44
Sn.....	»	»	»	»	»	»	34.09	34.64	34.06

Les analyses I, III, V, VII, correspondent au composé stannique dérivé de la dinitrodiphénylcarbamide 1 : 3 blanche.

Les analyses II, IV, VI, VIII, correspondent au composé stannique dérivé de la dinitrodiphénylcarbamide 1 : 3 jaune.

L'eau de cristallisation a été mise en évidence par des pesées successives avant et après l'action du vide en présence de KOH et SO^{H}_2 .

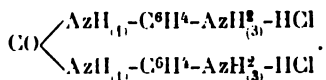
Le composé stannique dérivé de la dinitrodiphénylcarbamide 1 : 3 blanche a donné les résultats suivants :

				Calculé pour 2 $\frac{1}{2}$ H $_2$ O
1,0117 gr	ont perdu dans le vide	0,0655 gr	soit 0/0 6.47	6.48
1,2159	—	0,0823	6.76	
2.8079	—	0,1892	6.73	

Le composé stannique dérivé de la m.-dinitrodiphénylcarbamide 1 : 3 jaune a donné les résultats suivants :

				Calculé pour 2 $\frac{1}{2}$ H $_2$ O
1,2474 gr	ont perdu dans le vide	0,0813 gr	soit 0/0 6.51	6.48
2,8220	—	0,1854	6.54	

Diamidodiphénylcarbamide 1 : 3. — Ces dérivés stanniques ont été décomposés par H^{S}_2 qui a précipité Sn. Le sulfure a été séparé par filtration; la liqueur claire a été concentrée dans le vide jusqu'à la formation d'un dépôt blanc cristallin correspondant au chlorhydrate d'une nouvelle base répondant à la formule :



Les deux chlorhydrates correspondant aux deux dérivés stan

riques nous ont donné les mêmes résultats à l'analyse, qui sont les suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Matière... ^{gr}	0,3313	0,3578	0,2006	0,2416	0,3993	0,2883
H ² O.....	0,1635	0,1841	"	"	"	"
CO ²	0,6050	0,6460	"	"	"	"
Az.....	"	"	32 ^{cc} à 18°	39 ^{cc} ,1 à 19°	"	"
Pression	"	"	753 ^{mm} ,2 à 18°	753 ^{mm} ,8 à 19°	"	"
AgCl.....	"	"	"	"	0,3643	0,2670

Soit en centièmes :

	Trouvé.						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Calculé.
C.....	49.80	49.24	"	"	"	"	49.52
H.....	5.48	5.71	"	"	"	"	5.07
Az.....	"	"	18.19	18.38	"	"	17.77
Cl.....	"	"	"	"	22.64	22.99	22.53

Les analyses I, III, V, correspondent aux chlorhydrates dérivés de la dinitrodiphénylcarbamide 1 : 3 blanche.

Les analyses II, IV, VI, correspondent au chlorhydrate dérivé de la dinitrodiphénylcarbamide 1 : 3 jaune.

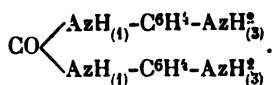
Ces chlorhydrates, soumis à l'action de la chaleur, ne fondent pas sans décomposition. Ils sont très solubles dans l'eau. Leurs solutions aqueuses ont été traitées par le sulfomolybdate de sodium, le phosphomolybdate de sodium, le réactif de Dragendorff, le réactif de Marmié, l'iode de cadmium à 10 0/0, le chlorure de nickel à 10 0/0, le chlorure de manganèse à 10 0/0, le chlorure de zinc à 10 0/0, le bichlorure de mercure en sol. alcoolique à 10 0/0, l'ammoniaque, le sulfate de sodium à 10 0/0. Les précipitations ont été les mêmes dans les deux cas, ce qui tend à prouver que les bases correspondantes ont des propriétés chimiques identiques.

Soumis à l'action prolongée du vide, ces deux chlorhydrates perdent peu à peu leur HCl. Des dosages d'Az ont été réalisés après quelques semaines de séjour dans le vide et ont donné les résultats suivants :

	Trouvé.		Calculé.	
	I.	II.	Pour le chlorhydrate.	Pour la base.
Az.....	21.85	18.97	17.77	23.14

Nous avons précipité de leurs solutions aqueuses par addition d'ammoniaque de petites aiguilles blanches, solubles dans l'eau

bouillante, dans l'alcool à 95° bouillant, fondant à 208-209° et répondant à la formule :



Les bases nous ont donné les mêmes résultats à l'analyse :

	I.	II.	III.	IV.
Matière.....	0,2554 ^{gr}	0,2033 ^{gr}	0,0987 ^{gr}	0,1086 ^{gr}
H ² O.....	0,1451	0,1066	"	"
CO ²	0,6033	0,4788	"	"
Az.....	"	" ³	20 ^{cc} , 1 à 17°	22 ^{cc} , 6 à 16
Pression.....	"	"	753 ^{mm} , 3 à 17°	738 ^{mm} , 2 à 1

Soit en centièmes :

	Trouvé.				
	I.	II.	III.	IV.	Calcul
C.....	64.42	64.23	"	"	64.4
H.....	6.31	5.82	"	"	5.7
Az.....	"	"	23.33	23.48	23.1

D'après ces recherches, tout nous porte à croire que cette isomérie que nous rencontrons dans la dinitrodiphénylcarbamide 1 ne persiste pas dans ses dérivés. Cette isomérie physique est caractérisée par les propriétés cristallographiques nettement différentes de ces deux substances : ainsi l'orientation du plan des axes optiques varie avec leur couleur. Ces études feront d'ailleurs l'objet d'une prochaine publication.

Nous avons parallèlement fait réagir COCl², dissous dans le toluène à 20 0/0, sur la méthanitraniline, en tube scellé, pendant 1 heure, à 130°. Nous avons obtenu les mêmes résultats.

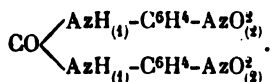
Dinitrodiphénylcarbamide 1 : 2. — Nous avons chauffé l'orthonitraniline et le carbonate de phényle en faisant varier les conditions de température et les masses moléculaires mises en jeu, sans jamais arriver à faire la diphenylcarbamide dinitrée correspondant

Au contraire, si nous chauffons pendant 1 heure, à 130°, en tube scellé :

Orthonitraniline.....	2 molécules
COCl ² dans le toluène à 20 0/0.....	1 —

nous obtenons une masse jaune-brun que nous lavons à l'alcool froid ou mieux au benzène froid et que nous dissolvons facilement

dans le benzène bouillant. Ces solutions chaudes abandonnent par refroidissement des cristaux jaune clair répondant à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants :

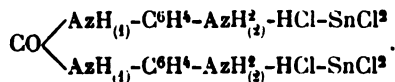
Matière.....	0 ^{gr} , 2639
Az.....	42 ^{cc} à 18°
Pression.....	758 ^{mm} , 6 à 18°

Ce qui fait en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az.....	18.28	18.54

Ce corps fond nettement à 225°, il est insoluble dans l'eau, l'éther, assez soluble dans l'alcool, le benzène, le chloroforme.

Dérivé stannique. — Réduit par Sn + HCl, il donne un dérivé stannique répondant à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Matière.....	0 ^{gr} , 2753	0 ^{gr} , 5123
Az.....	18 ^{cc} , 5 à 11°	"
Pression.....	742 ^{mm} , 5 à 11°	"
SnS.....	"	0, 2237

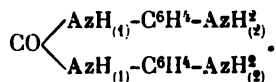
Soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Az.....	7.80	"	8.08
Sn.....	"	34.35	34.05

Ce corps, soumis à l'action de la chaleur, se décompose sans fondre ; il est soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse a été précipitée par H²S, séparée par filtration de SnS et concentrée dans le vide. Elle abandonne bientôt des cristaux blancs assez solubles dans l'eau, qui correspondent au chlorhydrate de diamidodiphényl-carbamide 1 : 2.

Diamidodiphénylcarbamide 1 : 2. — L'addition d'ammoniaque dans la dissolution aqueuse du chlorhydrate précédent précipite

une base en fines aiguilles blanches, solubles dans l'eau bouillante et l'alcool bouillant, fondant à 243-245° en se sublimant, et répondant à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Matière.....	0 ^{gr} ,1044
Az.....	22 ^{co} à 19°
Pression.....	743 ^{mm} à 19°

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az	23.80	23.14

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur P. Cazeneuve.)

N° 29. — Sur l'essence de lemon-grass et l'essence de citronnelle ; par M. J. FLATAU.

Il y a quelques mois, j'ai publié, avec M. Labbé, une méthode de séparation du citral et du citronnellal. Cette méthode est la suivante :

Le mélange de ces deux aldéhydes est agité avec une solution de bisulfite de soude. La combinaison cristallisée est dissoute dans l'eau, puis additionnée d'une solution d'un sel de baryum comme $\text{BaCl}_2, (\text{AzO}^3)^2\text{Ba}$.

Dans ces conditions, le citronnellal se précipite en formant une combinaison bisulfitique de baryum, insoluble dans l'eau. Le citral reste en solution.

Cette méthode se prête fort bien au dosage du citronnellal dans les essences.

Dans ces derniers temps, l'essence de lemon-grass a été l'objet de recherches très nombreuses de la part de MM. Barbier et Bouveault, Tiemann et Ziegler. M. Tiemann a trouvé dans cette essence une petite quantité de méthylhepténone et environ 80 0/0 de citral.

M. Ziegler prétend y avoir trouvé des isomères du citral.

Les recherches que j'ai faites m'ont montré qu'à côté de petites quantités de méthylhepténone elle contient, en outre, de 2 à 4 0/0 de citronnellal. La majeure partie en est constituée par du citral.

M. Ziegler, ayant obtenu plusieurs semi-carbazones, avec la partie aldéhydique de l'essence de lemon-grass correspondant au

citral, en a conclu qu'il existe dans cette essence plusieurs isomères du citral.

Il était donc intéressant de savoir si le citral tout à fait pur peut donner ce mélange de différentes semi-carbazones.

Le citral qui a servi à mes expériences a été obtenu en oxydant, par la méthode de M. Semmler, du géraniol provenant de la décomposition de son éther phtalique (p. de fus. $+47^{\circ}$). Le citral a été séparé, par le bisulfite de soude, des terpènes provenant de la décomposition d'une partie du géraniol. Après trois fractionnements, on a obtenu du citral pur bouillant à $119-121^{\circ}$ sous 22 mm.

La réaction de la semi-carbazide avec ce citral a donné des cristaux fondant de $+140^{\circ}$ à $+155^{\circ}$.

C'est évidemment un mélange de semi-carbazones isomériques.

Je ne partage donc pas l'opinion de M. Ziegler, qui prétend que les différences de point de fusion observées chez les semi-carbazones du citral de l'essence de lemon-grass sont dues à l'existence de plusieurs isomères de cette aldéhyde, puisque le citral obtenu en partant du géraniol pur donne aussi un mélange des semi-carbazones.

D'ailleurs, ceci n'est pas un fait isolé. On a déjà constaté qu'une même aldéhyde peut donner plusieurs semi-carbazones isomériques.

En résumé, mes recherches sur l'essence de lemon-grass m'ont permis de constater la présence de la méthylhepténone, du citral et du citronnellal.

Essence de citronnelle. — J'ai trouvé dans l'essence de citronnelle 25 à 30 0/0 de citronnellal et 2 à 5 0/0 de citral.

N° 30. — Sur les éthers de l'essence de lemon-grass; par M. H. LABBÉ.

Dans un précédent travail (1), j'ai donné les résultats d'une analyse de l'essence de lemon-grass qui contient normalement : du citral, du citronnellal, de la méthylhepténone, une petite quantité de géraniol libre, enfin un résidu bouillant à température très élevée $+8$ à 90° , qui n'avait pas été étudié.

Ce résidu, soumis à l'action du froid, se concrète en une masse figée, se ramollissant à température ordinaire. L'odeur de cette matière, douce et agréable, rappelle celle des éthers du géraniol; je la soumis à la saponification par la potasse alcoolique à 5 0/0. On obtient de cette façon, en précipitant par l'eau et lavant à

(1) Bull. Soc. chim.

l'éther, d'un côté une solution étherée contenant un alcool nique, de l'autre une solution aqueuse. Cette solution, traitée l'acide chlorhydrique, fournit un précipité d'acides gras qui, e à l'éther, se solidifient partiellement à température ordinaire une petite quantité d'acides huileux dont les cristaux restent ba

Pour séparer ces acides, la distillation fractionnée était i ticable, vu leur petite quantité. J'ai réussi à effectuer cette s tion au moyen de l'inégale solubilité de leurs sels de baryum l'eau bouillante.

Les acides dissous dans AzH^3 aqueux, puis traités par l fournissent une masse blanc jaunâtre de sels impurs. E mettant en suspension dans l'eau bouillante, une partie de ce se dissout, l'autre reste insoluble et souillée d'impuretés huile

a) Les sels solubles se déposent partiellement, par refroidisse sous forme d'une masse pulvérulente blanche. Cette masse, s dans le vide à poids constant et analysée, a donné les ci suivants : Ba, 35.47 (calculé pour l'acide saturé en C^{17} , 34 C^6 , 37.3). C'est donc un mélange formé pour une majeure d'acide caproïque.

b) La masse des sels insolubles, beaucoup plus considérab mise en digestion avec l'éther qui lui enlève ses impuretés leuses et décomposée par SO^4H^2 .

Des acides, repris par l'éther, on fait de nouveau le sel c poudre blanche qui, séchée dans le vide, a donné à l'analy résultats suivants : Ba trouvé, 25.08.

Le point de fusion de l'acide est fixé à 26-28°.

La théorie exige pour le caprate de Ba $(\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}_2)^2$: Ba, 24

Le point de fusion de l'acide caprique pur est situé à 31°.

Pour identifier complètement ces deux acides, on a déco le sel et obtenu ainsi un acide parfaitement blanc, fondant i sur le mercure.

La sel de Ba préparé avec cet acide pur a donné, pour le d du Ba trouvé, 27.9.

En résumé, l'essence de lemon-grass contient donc er 8 à 9 0/0 d'éthers capriques et caproïques d'un alcool qui es bablement le géraniol.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 10 FÉVRIER 1898.

Présidence de M. HANRIOT.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. BINET DU JASONNEIX (Armand), 9, rue Berthollet ;

M. AFFAGARD (Gaston), 57, rue de l'Aqueduc ;

Est nommé membre non résident :

M. PARRAIN, pharmacien de 1^{re} classe, 12, place Saint-Nicolas,
Le Mans.

Est proposé pour être membre résident :

M. GAFFIN, 9, rue Lagrange, présenté par MM. LEMOINE et
COLSON.

Sont proposés pour être membres non résidents :

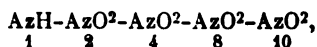
M. LIMA ALVES (C. J.), agronome et démonstrateur de chimie à
École Polytechnique, à Lisbonne, présenté par MM. FRIEDEL et
I. FERREIRA DA SILVA ;

M. SOBRA (Amando de), agronome et directeur du laboratoire de
inspection des vins et des huiles, à Lisbonne, présenté par
M. FRIEDEL et J. FERREIRA DA SILVA ;

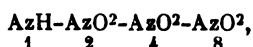
M. C. SACHS, fabricant de produits chimiques, chemin du Cor-
ailon, à la Plaine-Saint-Denis, présenté par MM. HANRIOT et Vi-
OLLEAUD.

M. BLONDEL a préparé divers composés d'acide titanique avec
acide sulfurique : $2\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$; $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$, etc., et un sel ammoniacal $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{AzH}_4\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$.

c'est la véritable diorthodinitrodiphénylamine symétrique pas le dinitro dérivé, fusible à 217-219° C, comme on le voit avant les recherches de MM. Nietzki et Baur (*Berichte*, p. 2976). Elle cristallise dans l'alcool en belles paillettes orangé; elle est transformée : 1° en hexanitrodiphénylamine krylamine) par le mélange nitrosulfurique; 2° en tétranitro nylamine fusible à 199-200° C :

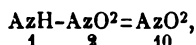


par l'acide nitroso nitrique dilué (solution acétique au 1/5) et diorthoparatrinitrodiphénylamine :

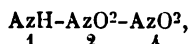


par l'acide nitrique dilué (solution acétique au 1/5).

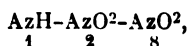
Ces réactions prouvent sa constitution, la dernière notamment car il n'y a que trois cas de formation possible du dérivé t diorthopara, le premier au moyen de l'orthopara :



le deuxième avec l'orthopara :

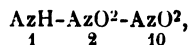


le troisième avec le diorthodérivé :

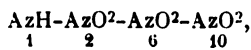


et les deux premières synthèses ont été déjà réalisées.

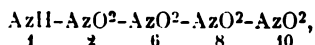
M. Juillard croit que les deux substances fusibles vers 135° vers 165° C. obtenues en petite quantité en nitrant l'orthopara nitrodiphénylamine :



renferment une diphénylamine trinitrée :

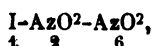


et une diphénylamine tétranitrée :



car les deux sont transformées par le mélange nitro-sulfurique

dipicrylamine. Pour s'en assurer, il se propose de les comparer aux substances obtenues en faisant réagir l'iododinitrobenzène :



sur l'ortho, la paranitraniline et leurs dérivés nitrés.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 20 JANVIER 1899.

Présidence de M. LESBRE.

Le procès-verbal de la dernière séance ayant été lu et adopté, M. Causse demande à ce que l'on précise la façon dont seront publiées, à l'avenir, les communications de nos membres dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*.

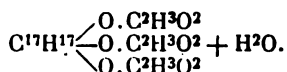
On décide de n'insérer au procès-verbal devant paraître dans ce Bulletin qu'un résumé succinct des communications des auteurs. Ceux-ci adresseront leur mémoire complet à M. le secrétaire de la Société chimique de Paris lorsqu'ils désireront une publication complète. Enfin les auteurs rédigeront à la fin de l'année un résumé de toutes les communications relatives à une même question pour la publication dans le Bulletin annuel de notre Société.

La parole est ensuite à M. CAUSSE qui fait une communication sur la *triacétylmorphine et l'oxydation de la morphine*.

M. Causse est arrivé à fixer trois résidus acétylés sur la morphine dont on n'avait pu jusqu'ici caractériser seulement la fonction de deux des trois atomes d'oxygène. On admettait jusqu'ici que l'un de ces atomes était à l'état d'oxhydrile phénolique, et que l'autre pouvait être envisagé comme faisant partie d'une fonction alcoolique secondaire. M. Causse croit pouvoir admettre que le troisième atome d'oxygène se trouve sous forme de carbonyle sur lequel il est arrivé à fixer un troisième résidu acétylé.

Pour obtenir ce dérivé triacétylé, M. Causse fait réagir simultanément sur la morphine l'anhydride acétique, l'acétate de sodium fondu et la poudre de zinc.

C'est un corps cristallin répondant à la formule :



La molécule d'eau de cristallisation est éliminable à 115°. A l'état anhydre la triacétylmorphine fond à 158°, et à 155° lorsqu'elle est hydratée. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool méthylique et éthylique; elle dévie à gauche, et le pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = 180^\circ$.

En traitant la morphine par l'acide iodique, M. Causse a provoqué le départ d'une molécule d'acide carbonique pour une molécule de morphine. De l'ensemble des résultats obtenus, l'auteur conclut que la morphine contient un atome d'oxygène sous forme de carbonyle CO. Ces recherches fixent donc la nature des trois atomes d'oxygène dans la morphine.

On procède ensuite à l'élection de M. Albert Morel qui est nommé membre à l'unanimité.

MM. CAZENEUVE et SEYEWETZ présentent la candidature de M. Wittenet, préparateur à la Faculté de médecine

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 31. — Vitesse et limite d'éthérification de l'acide phosphorique par l'alcool méthylique; par M. G. BELUGOU.

MM. H. Imbert et Astruc (1) ont indiqué l'emploi de l'héliantime A et de la phénolphtaléine pour doser volumétriquement un mélange d'acides glycérophosphorique et phosphorique.

Personnellement (2), j'ai fait voir qu'une molécule d'acide monoalcoylphosphorique correspond à une molécule d'alcali en présence d'héliantime A et à deux molécules en présence de phénolphtaléine. Au contraire, un acide dialcoylphosphorique est mono

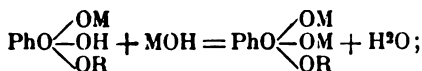
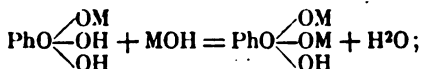
(1) *Comptes rendus*, t. 125, p. 1039.

(2) *Comptes rendus*, t. 126, p. 1151 et 1575.

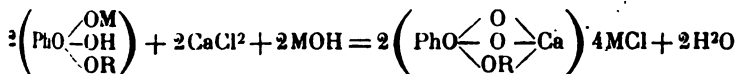
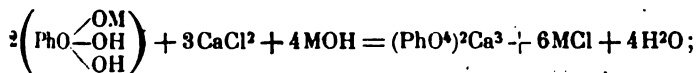
basique à l'héliantine et à la phénolphtaléine, en sorte qu'une molécule d'alcali correspond à une molécule d'acide.

Un mélange d'acide monoalcoylphosphorique et d'acide phosphorique peut être dosé acidimétriquement (1) en effectuant deux opérations successives avec et sans l'addition de chlorure de calcium en excès, d'après le système d'équations suivant :

1° Sans chlorure de calcium



2° Avec chlorure de calcium



L'emploi de cette méthode simple et rapide m'a permis d'étudier l'action de l'acide phosphorique sur l'alcool méthylique. Je me suis assuré tout d'abord que l'action de l'acide phosphorique sur les alcools donnait seulement un acide monoalcoylphosphorique.

J'ai pu ainsi déterminer la vitesse et la limite d'éthérification en opérant dans des conditions diverses.

1° *Mélanges équimoléculaires d'acide PhO^4H^3 et d'alcool méthylique sans eau.* — En versant l'alcool d'un coup dans l'acide sans autre précaution que d'éviter l'évaporation de l'alcool ou en l'ajoutant petit à petit pour éviter toute élévation de température, je suis arrivé par un titrage immédiat à une limite sensiblement la même.

	Quantité 0,0 d'acide éthérifié.
1 ^{re} expérience.....	26.74
2 ^e —	25.81

(1). Voir le mode opératoire : H. IMBERT et ASTRUC, *Journ. de Ph. et de Ch* (6), t. 7, p. 5.

Le mélange maintenu à une température de 42° et analysé à époques variables m'a donné :

Durée de chauffe à 42°.	Quantité 0/0 d'acide étherifié.
Immédiatement.....	26.74
Après 1 h. 30 m.....	17.00
— 5 h. 30 m.....	11.90
— 20 h. 30 m.....	12.15
— 26 h. 45 m. (un jour).....	10.66
— 45 h. (2 jours).....	10.04
— 76 h. (3 jours).....	15.50
— 149 h. (6 jours).....	15.56
— 166 h. (7 jours).....	13.48

La quantité d'éther formé diminue avec le temps, phénomène comparable à celui que M. Berthelot et M. Villiers ont indiqué l'acide sulfurique et qu'ils ont attribué à la formation d'oxyde.

Au bout de 45 heures on arrive au chiffre de 10 0/0 qui est le minimum. La limite de rétrogradation paraît atteinte à 76 heures.

A la température de 95°, j'ai obtenu :

Durée de chauffe à 95°.	Quantité 0/0 d'acide étherifié
Immédiatement.....	25.81
Après 1 h.....	17.77
— 6 h. 30 m.....	12.56
— 30 h. (1 jour).....	13.00

Les mêmes phénomènes de rétrogradation se produisent.

2° Mélange dans les proportions d'une molécule d'acide Ph pour trois molécules d'alcool sans eau. — Un excès d'alcool paraît pas avoir d'influence sur le coefficient d'éthérification.

Durée de chauffe à 42°.	Quantité 0/0 d'acide étherifié
Immédiatement.....	23.43
Après 2 h.....	28.55
— 22 h. 30 m. (1 jour).....	19.26
— 51 h. (2 jours).....	14.83

La rétrogradation se produit semble-t-il plus lentement en l'absence d'un excès d'alcool.

3° Mélange équimoléculaire d'acide phosphorique cristallisé (PhO^+H^2)³, H_2O et d'alcool (6,47 0/0 d'eau),

Durée de chauffe à 42°.	Quantité 0/0 d'acide étherifié.
Immédiatement.....	4.35
Après 2 h. 30 m.....	2.67
— 21 h. 30 m. (1 jour).....	5.67
— 50 h. (2 jours).....	9.82
— 70 h. (3 jours).....	5.50

La marche du phénomène est toujours la même, mais l'influence de l'eau est bien marquée par la limite d'éthérification qui est plus faible 4 0/0 au lieu de 26-28 0/0.

L'action du temps a été examinée par des titrages faits sur les mélanges précédents conservés à l'abri de l'humidité de l'air après plusieurs jours et plusieurs mois (température moyenne : 15 à 20°).

Premier mélange.	Quantité 0/0 d'acide étherifié.
Titré immédiatement.....	26.74
Après 11 jours	14.65
— 208 jours (7 mois)	13.21

Deuxième mélange ($\text{PhO}^+\text{H}^2 + 3\text{CH}^3.\text{OH}$).	Quantité 0/0 d'acide étherifié.
Titré immédiatement.....	23.43
Après 17 jours	16.76
— 200 jours (7 mois)	11.33

De toutes ces expériences on peut conclure que :

1° En faisant agir de l'acide phosphorique anhydre sur de l'alcool méthylique la limite d'éthérification est atteinte immédiatement. Cette limite est indépendante des conditions dans lesquelles on fait le mélange d'alcool et d'acide ;

2° La chaleur et le temps font rétrograder le coefficient d'éthérification, qui passe par un minimum voisin de 10 0/0 ;

3° La présence d'une petite quantité d'eau diminue d'une façon très notable la valeur de ce coefficient.

Je poursuis, en collaboration avec M. H. Imbert, l'étude de l'éthérification des différents alcools par l'acide phosphorique et en particulier de la glycérine. Nous avons déjà obtenu quelques résultats intéressants qui feront l'objet d'une prochaine note.

(Travail fait au laboratoire des recherches chimiques de l'École supérieure de pharmacie de l'Université de Montpellier.)

**N° 32. — Sur la composition des osmiamates;
par M. L. BRIZARD.**

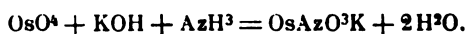
Fritzsche et Struve (1) ont décrit, en 1847, les sels d'un composé de l'osmium contenant de l'azote et de l'oxygène auquel ils ont donné le nom d'acide osmiamique. L'analyse de l'osmiamate de potassium les avait conduits à lui assigner la formule $\text{Os}^2\text{Az}^2\text{O}^3\text{K}^3$.

En 1891, M. Joly (2) reprit l'étude de ces composés. Il examina en particulier les conditions de la préparation de l'osmiamate de potassium et les produits de sa décomposition par la chaleur, et il en conclut que la formule de Fritzsche et Struve devait être modifiée et remplacée par OsAzO^3K . L'acide osmiamique aurait alors pour formule OsAzO^3H et pourrait être considéré comme le premier anhydride d'un corps $\text{OsAzO}(\text{OH})^3$, tout à fait analogue à l'hydrate $\text{RuAzO}(\text{OH})^3$ étudié précédemment par M. Joly. L'acide osmiamique et les osmiamates seraient ainsi des composés nitrosés de l'osmium.

Le dosage de l'osmium dans l'osmiamate de potassium aurait permis de lever les doutes, mais M. Joly s'était réservé de le faire ultérieurement; ce dosage présente en effet une difficulté : il est impossible d'employer le procédé ordinaire d'analyse, qui consiste à réduire d'abord le composé étudié dans un courant d'hydrogène, et à isoler ensuite le métal réduit par des lavages à l'eau; dans le cas actuel, l'osmium reste mélangé à l'alcali et on ne peut songer à l'en séparer par lavage, car une partie de ce métal se transformerait en peroxyde volatil.

Ayant entrepris l'étude de l'action des réducteurs sur les composés nitrosés des métaux du platine, j'ai dû vérifier, par une analyse complète, les prévisions de M. Joly sur la composition des osmiamates.

Osmiamate de potassium. — J'ai préparé ce sel par le procédé de Fritzsche et Struve : action de l'ammoniaque sur une solution de peroxyde d'osmium dans la potasse, en prenant exactement les proportions indiquées par la formule



Pour doser l'osmium, je l'ai d'abord précipité de la solution d'osmiamate à l'état de sulfure, en prenant les précautions indiquées

(1) *Bull. de l'Acad. de Saint-Petersbourg*, t. 6, p. 81.

(2) *Comptes rendus*, t. 112, p. 1442.

par M. Lecoq de Boisbaudran (1), afin d'obtenir une précipitation complète. L'osmium se trouvait ainsi séparé de l'alcali. La réduction du sulfure obtenu, dans un courant d'hydrogène, ne laissait comme résidu que de l'osmium.

J'ai dosé le potassium en réduisant l'osmiamate dans un courant d'hydrogène, séparant l'alcali de l'osmium par lavage à l'eau, et le transformant ensuite en chlorure de potassium.

Ces analyses m'ont donné les résultats suivants :

	Trouvé.			Calculé.	
	I.	II.	III.	Fritzsche et Struve.	Joly.
Os.....	65.1	65.2	"	67.1	65.3
K	"	"	13.33	13.76	13.38

Osmiamate d'ammonium. — Je l'ai préparé par l'action de l'osmiamate d'argent sur une solution de chlorure d'ammonium; la solution d'osmiamate d'ammonium ainsi obtenue est assez stable pour pouvoir rester exposée dans le vide sec pendant plusieurs jours à la température ordinaire; elle donne alors de très beaux cristaux isomorphes avec ceux du sel de potassium (H. Dufet, *Bull. Soc. min.*, t. 14, p. 214, et t. 18, p. 419).

La réduction de ce sel dans un courant d'hydrogène laisse comme résidu de l'osmium pur, ce qui permet de le doser facilement.

J'y ai dosé également l'ammoniaque par le procédé Schlœsing. J'ai ainsi trouvé :

	Trouvé.		Calculé.	
	I.	II.	Fritzsche et Struve.	Joly.
Os.....	70.2	"	72.5	70.4
AzH ³	"	6.0	6.4	6.2

Osmiamate d'argent. — Ce sel, peu soluble dans l'eau, se dépose immédiatement lorsqu'on traite, à la température ordinaire, une solution d'osmiamate de potassium par le nitrate d'argent.

La réduction de ce sel dans un courant d'hydrogène laisse comme résidu l'osmium et l'argent; il permet donc de doser la somme : osmium-argent.

D'autre part, j'ai dosé l'argent en le précipitant par le chlorure de potassium à l'état de chlorure d'argent.

(1) *Comptes rendus*, t. 96, p. 1838.

J'ai obtenu ainsi les résultats suivants :

	Trouvé.		Calculé.	
	I.	II.	Fritzsche et Struve.	Joly.
Os + Ag.....	82.8	"	84.6	82.7
Ag.....	"	29.8	30.6	29.9

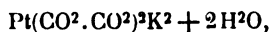
Toutes ces analyses confirment donc d'une façon très satisfaisante les prévisions de M. Joly, et la composition de l'acide osmiamique doit bien être représentée par la formule OsAzO^3H .

Si, d'autre part, on rapproche de l'action de l'ammoniaque sur l'osmiat de potassium (qui donne l'osmiamate), celle de l'ammoniaque sur le ruthénate de potassium, qui donne, comme je l'ai montré précédemment (1), un composé nitrosé du ruthénium, on trouve, encore, un fait à l'appui de l'hypothèse que les osmiamates sont des composés nitrosés de l'osmium.

(Travail fait au laboratoire de chimie de l'École normale supérieure.)

N° 33. — Sur les sels complexes du palladium : palladoxalate par M. M. VÈZES.

J'ai montré dans un travail antérieur (*Bull. Soc. chim.*, t. 4 p. 875 ; 1898), comment le platooxalate de potassium



peut être obtenu par une simple réaction d'échange à partir du chloré correspondant, le chloroplatinite de potassium PtCl_4K_2 . L'analogie que présentent le platine et le palladium, en ce qui concerne les propriétés de leurs sels complexes, et particulièrement des platosels PtX^4K^2 et palladosels PdX^4K^2 , conduit naturellement à se demander si la même réaction ne pourrait pas permettre d'obtenir un palladosel analogue au platooxalate de potassium.

L'existence de ce sel est très vraisemblable : Kane (*Phil. Trans.*, t. 132, p. 297 ; 1842), a signalé en effet un « oxalate double de palladium et d'ammonium », répondant à la formule

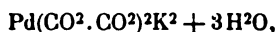


qu'il obtenait en dissolvant dans une solution de bioxalate d'ammonium de l'oxyde palladeux fraîchement précipité. D'autre part Fischer (*Pogg. Ann.*, t. 71, p. 443 ; 1847), en versant goutte

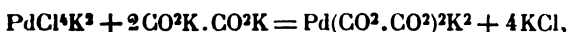
(1) *Comptes rendus*, t. 122, p. 730.

On a obtenu une solution d'oxalate de potassium dans une solution de chlorure palladeux, a obtenu une poudre jaune, insoluble dans l'eau, qu'il n'a d'ailleurs point analysée.

— Dans une solution chaude et concentrée de chloropalladite de potassium PdCl^4K^2 , versons une solution concentrée d'oxalate de potassium, dans la proportion de 2 molécules d'oxalate sur 1 molécule de chloropalladite. La solution très foncée de ce sel se décolore partiellement, et prend une couleur jaunâtre : par refroidissement, elle abandonne de fines aiguilles jaunâtres, auxquelles l'analyse (voir plus bas) conduit à attribuer la formule

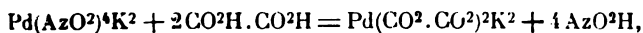


le palladooxalate de potassium. Ce sel s'est ainsi formé à partir de chloropalladite par la réaction d'échange :



qui a fait semblable au mode analogue de préparation du platooxalate de potassium.

Le même sel peut être obtenu par une autre réaction, à partir d'un autre palladosel, le palladonitrite de potassium $\text{Pd}(\text{AzO}_2)^4\text{K}^2$. La transformation en palladooxalate ne peut s'effectuer en liqueur neutre : elle est possible au contraire en liqueur acide. Faisons agir en effet sur une solution de palladonitrite un excès d'acide oxalique, et portons le mélange à l'ébullition : la totalité de l'azote contenu dans le sel se dégagera à l'état de vapeurs nitreuses, et la substitution de l'acide oxalique à l'acide azoteux, effectuée conformément à l'équation



on aura du palladooxalate de potassium, qui cristallisera par refroidissement.

Le sel ainsi préparé est identique à celui que l'on obtient en liqueur neutre, au moyen du chloropalladite. Or, les deux réactions que nous venons de signaler, appliquées au chloroplatinite et au platadonitrite, fournissent au contraire deux produits différents, les platooxalates isomères qu'a décrits Söderbaum (voir *Bull. soc. chim.*, t. 19, p. 876) : le platooxalate clair se produisant en liqueur neutre, et le platooxalate foncé en liqueur acide. Nous pouvons donc conclure de ce fait que la complication introduite

dans l'étude des platooxalates par l'existence de deux variétés isomériques ne se retrouvera pas dans celle des palladoxalates.

II. — L'analyse du palladoxalate de potassium préparé par ces deux méthodes, et desséché à froid par compression sur du papier à filtres, a fourni les résultats suivants :

1° 0^{gr},6193 de matière, chauffé au rouge avec un excès d'acide sulfurique, a donné un résidu pesant 0^{gr},4168 ; ce résidu, après lavage à l'eau chaude, calcination, réduction dans l'hydrogène et refroidissement dans le gaz carbonique, a fourni 0^{gr},1593 de palladium ; la différence, soit 0^{gr},2575, étant constituée par du sulfate de potassium, contenant 0^{gr},1157 de potassium ;

2° 0^{gr},6874 de matière, chauffé à 80°, a perdu 0^{gr},0923 d'eau ; le résidu, calciné comme plus haut avec un excès d'acide sulfurique, a fourni 0^{gr},1781 de palladium et 0^{gr},2842 de sulfate de potassium, contenant 0^{gr},1277 de potassium ;

3° 0^{gr},9237 de matière, chauffé au rouge avec un excès d'acide tungstique, a fourni (après passage des gaz dégagés sur des colonnes de cuivre et d'oxyde de cuivre chauffées au rouge sombre), 204^{cc},2 de gaz carbonique à 0° et 760 mm., pesant 0^{gr},4013 et contenant 0^{gr},1094 de carbone ;

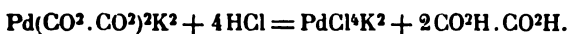
4° 0^{gr},4725 de matière a fourni de même 103^{cc},0 de gaz carbonique à 0° et 760 mm., pesant 0^{gr},2024, et contenant 0^{gr},0552 de carbone.

	Calculé.		Trouvé.			
			I.	II.	III.	IV.
Pd	105.7	25.53	25.72	25.91	"	"
2K	78.3	18.91	18.68	18.57	"	"
4C	48.0	11.60	"	"	11.85	11.66
8O	128.0	30.92	"	"	"	"
3H ² O	54.0	13.04	"	13.43	"	"
Pd(CO ² .CO ²) ² K ² .3H ² O .	414.0	100.00	"	"	"	"
Pd + SO ⁴ K ²	280.0	67.63	67.30	67.25	"	"
4CO ²	176.0	42.52	"	"	43.45	42.84

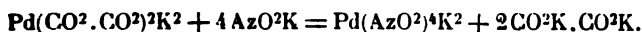
III. — Le palladoxalate de potassium est facilement soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide. Il est assez peu stable sous l'action de la chaleur. Un long séjour du sel sec à une température de 80° environ lui fait perdre non seulement son eau de cristallisation, mais encore une certaine quantité de gaz carbonique et d'oxyde de carbone : en même temps, il noircit, et fournit, avec de l'oxalate de potassium qu'on peut enlever par des lavages, du palladium, plus ou moins oxydé. L'ébullition de ses solutions

nit à la longue une décomposition analogue, manifestée par un er dépôt métallique sur les parois du vase où l'on opère.

Les réactions simples permettent de revenir du pallado-oxalate potassium aux deux sels à partir duquel il a été préparé, le oropalladite et le palladonitrite : il suffit pour cela de se placer is les conditions inverses de celles qui ont été signalées plus ut. La transformation du chloropalladite en palladooxalate s'ef- tualt en liqueur neutre : le retour du palladooxalate au chloro- ladite s'effectuera en liqueur acide. Il suffira, en effet, de traiter solution par un excès d'acide chlorhydrique, pour voir sa cou- r devenir beaucoup plus foncée ; après concentration et refroi- sement, elle fournira des cristaux de chloropalladite, mêlés à des taux incolores d'acide oxalique :



même, la transformation du palladonitrite en palladooxalate tectuant en liqueur acide, le retour du palladooxalate au pallado- ite s'effectuera en liqueur neutre, par l'action d'un excès d'azo- de potassium :

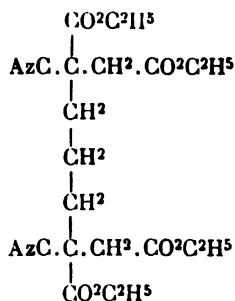


Les réactions achèvent de mettre en évidence les relations très oites que présentent ces trois sels, et justifient ainsi le ratta- nement du palladoxalate de potassium à la classe générale des ladosels PdX^4M^2 , qui comprend à peu près toutes les combi- isons salines connues du palladium. Il n'est pas douteux, d'ail- rs, que, comme la plupart des palladosels potassiques, ce lladooxalate ne soit le point de départ d'une classe nouvelle de lladosels. En effet, M. H. Loiseleur, professeur au collège de bourne, qui poursuit actuellement cette étude dans mon labora- ire, a déjà obtenu, par double décomposition avec l'azotate argent, un palladooxalate d'argent bien cristallisé, et déduit de : sel, par l'action ménagée de l'acide chlorhydrique, un acide lladooxalique, assez stable en solution aqueuse moyennement ncentrée, et vraisemblablement susceptible de fournir toute une rie de sels métalliques. L'existence de cet acide fournit ainsi la euve de la nature complexe du palladooxalate de potassium, et stifie la dénomination et la formule unitaires qui viennent de lui re attribuées ici.

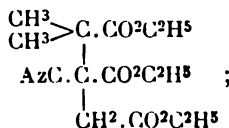
(Université de Bordeaux, laboratoire de chimie minérale
de la Faculté des sciences.)

N° 34. — Sur deux nouveaux acides organiques dérivés du cyanosuccinate d'éthyle; par M. L. BARTHE.

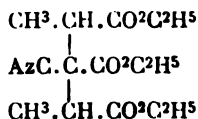
J'ai fait connaître assez récemment (1) deux éthers organiques obtenus, l'un en faisant agir le bromure de triméthylène (dibromo-1.3-propane), sur le cyanosuccinate d'éthyle sodé; c'est un produit très bien cristallisé, répondant à la formule du *méthyl-nitrile-3.7-diméthylate d'éthyle-3.7-nonane dioate d'éthyle*



le second est liquide, il correspond à la formule d'un *diméthyl-cyanotricarballylate d'éthyle* et a été obtenu par l'action de l'éther α -bromo-isobutyrique sur le cyanosuccinate d'éthyle sodé,



il est isomère du *diméthylcyanotricarballylate d'éthyle symétrique* que j'ai préparé antérieurement (2)

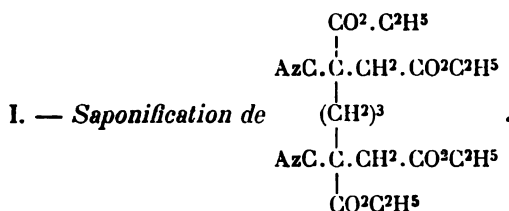


(en faisant agir l'éther α -monobromopropionique sur le cyanacétate d'éthyle sodé), et que MM. Zelinsky et N. Tschernowitow ont

(1) *Comptes rendus*, 1897, t. 115, p. 182.

(2) *Ann. Chim. Phys.*, 1892, t. 27, p. 279.

depuis saponifié (1), au moyen de l'acide sulfurique concentré, pour obtenir l'acide correspondant.



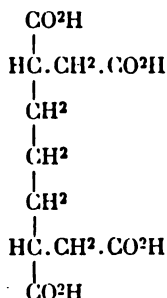
20 gr. de ce produit cristallisé placés dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant, après avoir été additionnés de 250 cc. d'acide chlorhydrique pur étendu d'un égal volume d'eau, ont été chauffés au bain de sable pendant plusieurs heures : le composé fond et se divise en gouttelettes huileuses surnageant la masse liquide. On a arrêté l'opération quand le mélange est devenu absolument limpide. Il s'est dégagé de l'acide carbonique. Le liquide du ballon a été évaporé à siccité au bain-marie, et le résidu a été séché dans le vide. L'acide formé étant presque insoluble dans l'éther et l'alcool anhydres, qui auraient pu le séparer du chlorhydrate d'ammoniaque produit également pendant l'opération, a été isolé par transformation en sa combinaison plombique. La masse résiduelle a été dissoute dans l'eau, et la solution a été additionnée d'acétate de plomb jusqu'à cessation de précipité. La combinaison obtenue, suffisamment lavée sur filtre avec de l'eau distillée, a été mise en suspension dans l'eau, et traitée par un courant prolongé de gaz sulfhydrique. La solution ayant été débarrassée du sulfure de plomb, a été évaporée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Le précipité cristallin obtenu, légèrement jaunâtre, a été purifié par de nouvelles cristallisations dans l'eau distillée.

L'analyse élémentaire du composé obtenu, dont la combustion est très difficile à opérer, a fourni les résultats suivants :

	I.	II.	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁴ O ⁸ = 276.
Substance.....	0,1708	0,1720	"
CO ² trouvé.....	0,3019	0,2982	"
H ² O trouvé.....	0,0942	0,0952	"
C O/O.....	48.20	47.28	47.83
H O/O.....	6.13	6.15	5.80

(1) D. ch. G., 1896, t. 29, p. 333.

L'acide qui prend naissance dans cette opération correspond à la formule :



Il fond à 159-160°. Il est très soluble dans l'eau à laquelle il communique une saveur très acide, et assez soluble dans l'acétique qui, à la longue, l'abandonne cristallisé.

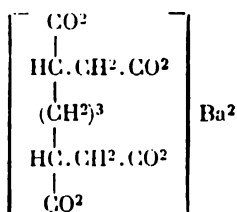
La formule précédente montre que l'on est en présence d'un acide tétrabasique; une première preuve peut en être fournie par l'analyse volumétrique.

276 gr. (poids moléculaire) de cet acide doivent être saturés par $4 \times 31 = 124$ de soude.

Partant de là, deux essais acidimétriques ont donné les résultats suivants :

	I.	II
Substance desséchée.....	0,4948 ^{gr}	0,31 ^{gr}
Quantité de NaOH nécessaire pour la saturation.....	0,2223	0,1575
Nombre de cc. de NaOH N/10 calc.	$\frac{0,2223}{0,0031} = 71.7$	$\frac{0,1575}{0,0031} = 50.8$
Nombre de cc. de NaOH N/10 empl.	69.7	49

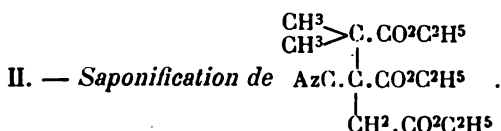
Cet acide décompose les carbonates avec effervescence. On a préparé le *sel de baryte* par double décomposition entre la dissolution aqueuse de cet acide et du carbonate de baryte récemment précipité employé en excès. Le mélange a été jeté sur du sable et le filtratum a été abandonné sous une cloche à dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique. On a obtenu un résidu blanc, complètement cristallin, qui soumis à l'analyse, répond à la formule :



En effet :

Poids de la substance séchée au-dessus de SO^4H^2	gr	Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{Ba}^2 = 346$.
Perte en H_2O à 115°	0,2277	»
Substance sèche	0,0018	»
Sulfate de baryte trouvé	0,2259	»
	0,1945	»
H_2O 0/0	0.79	»
Ba 0/0	50.24	50.18

L'acide obtenu est donc bien un acide tétrabasique.

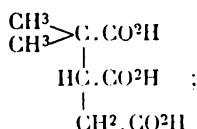


l'ether a été traité par l'acide chlorhydrique aqueux de la même façon que précédemment. La masse cristalline obtenue en l'opération, et qui renferme du chlorhydrate d'ammoniaque et de formé, a été traitée par de l'ether anhydre. La solution rée, soumise à l'évaporation, a abandonné un résidu cristallin. Une nouvelle cristallisation dans l'ether suffit à purifier. Cet acide se s'obtient très aisément par cette méthode.

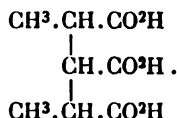
Il fond à $143-144^\circ$. Il est soluble dans l'ether, l'alcool, l'acide chlorhydrique, et aussi dans l'eau. L'analyse élémentaire du produit obtenu, également très difficile à brûler, a fourni les résultats suivants :

	I.	II.	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^6 = 204$.
Substance	0,2345	0,2222	»
CO^2 trouvé	0,4016	0,3866	»
H_2O trouvée	0,1199	0,1281	»
C 0/0	46.70	47.45	47.06
H 0/0	5.68	6.40	5.88

Cet acide a pour formule :



il est isomère de l'acide *diméthyltricarballoylique symétrique* de Zelinsky et Tschernowitow, dont j'ai parlé plus haut :



C'est un acide tribasique, par conséquent, 204 gr. (poids moléculaire) exigent pour sa saturation $31 \times 3 = 93$ de soude (NaO).

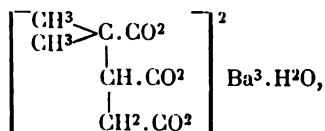
Deux essais acidimétriques ont donné les résultats suivants :

	I.	II.
Substance desséchée.....	0 ^{gr} ,3327	0 ^{gr} ,2930
Quantité de NaOH nécessaire pour la saturation.....	0,15167	0,1335
Nombre de cc. de NaOH N/10 calculés.	48.9	43.06
Nombre de cc. de NaOH N/10 obtenus.	48.8	42.4

Cet acide décompose les carbonates.

Le sel de baryte a été préparé en dissolvant l'acide dans l'eau la solution saturée par de l'ammoniaque a été additionnée d'une liqueur de chlorure de baryum. Par l'ébullition du mélange, on obtient un précipité blanc qu'on a lavé sur filtre, jusqu'à ce qu'on n'ait plus trouvé dans les eaux de lavage, ni ammoniaque, ni acide chlorhydrique. Le composé obtenu a été desséché sur plaques de porcelaine dégourdie au-dessus de l'acide sulfurique.

Le sel, blanc nacré, a pour formule



comme le montrent les dosages de l'eau et du métal :

	I.	II.
Poids de la substance desséchée	gr	gr
au-dessus de SO^4H^2	0,3805	0,2832
Perte en H^2O à 115°	0,0085	0,0065
Substance sèche.....	0,3720	0,2767
Sulfate de baryte trouvé.....	0,3192	0,2347
H^2O 0/0.....	2.23	2.09
Ba 0/0.....	50.46	49.88
	Calculé pour ($\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^6$) $^2\text{Ba}^3.\text{H}^2\text{O} = 331$	
H^2O 0/0.....		2.17
Ba 0/0 du sel anhydre.....		50.55

L'acide obtenu est donc bien un acide tribasique. La saponification par l'acide chlorhydrique aqueux m'a permis de préparer assez facilement ces deux nouveaux acides. J'ai essayé en vain de les obtenir par la saponification sulfurique. La saponification par la potasse aqueuse ou alcoolique ne m'a également pas donné de résultat positif. M. Bouveault a d'ailleurs montré (1) que les nitriles, en général, sont difficilement saponifiables par ce procédé.

N° 35. — Sur les chlorobromophènes; par M. V. THOMAS.

Les composés chlorés et bromés correspondant aux carbures aromatiques ont été l'objet de nombreux travaux dont la plupart sont aujourd'hui classiques. Les mémoires de MM. Jungfleisch, Beilstein, Kurbalder, etc., sur les dérivés chlorés du benzène et ceux de M. Meunier sur les produits d'addition de ce carbure, ont montré l'existence de nombreux isomères qui viennent augmenter singulièrement la complexité de cette question.

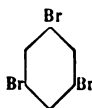
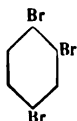
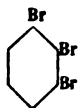
La difficulté consiste surtout dans la séparation des produits isomériques. Ceux-ci ont, en effet, des propriétés analogues, et les différences de leur solubilité dans les solvants ne sont pas toujours suffisantes pour permettre de les obtenir dans un état de pureté satisfaisant. Il est très probable que c'est en opérant sur des mélanges de corps à propriétés très voisines, non dédoublables d'après les méthodes de fractionnement ordinaire, qu'on est arrivé à signaler l'existence de quatre dérivés tétrabromés du benzène (2).

En introduisant à la fois dans la même molécule du chlore et du brome, le problème se trouve encore plus complexe, car le nombre des isomères augmente rapidement. De tous ces composés que la théorie fait prévoir, bien peu sont connus si l'on compare les nombres des deux colonnes suivantes :

	Nombre d'isomères prévus par la théorie.	Nombre de corps décrits.
C^6H^3BrCl	3	2
$C^6H^3BrCl^2$	6	0
$C^6H^2BrCl^3$	6	0

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 9, p. 368.

(2) La théorie ne fait prévoir que les isomères suivants :

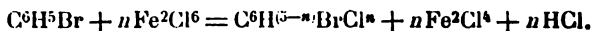
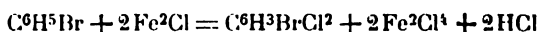
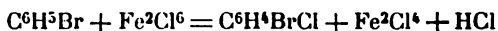


	Nombre d'isomères prévus par la théorie.	Nombre de corps décrit
C^6HBrCl^4	3	0
C^6BrCl^5	1	0
$C^6H^3Br^2Cl$	6	0
$C^6H^2Br^2Cl^2$	12	1
$C^6HBr^2Cl^3$	6	1
$C^6Br^2Cl^4$	3	1
$C^6H^2Br^3Cl$	6	1
$C^6HBr^3Cl^2$	6	1
$C^6Br^3Cl^3$	3	0
C^6HBr^4Cl	3	0
$C^6Br^4Cl^2$	3	1
C^6Br^5Cl	1	0

soit sur 68 isomères possibles, 8 composés déjà mentionnés.

On n'a, du reste, signalé jusqu'à ce jour aucune méthode générale de préparation de ces corps.

On peut arriver à obtenir toute une série de chlorobromure utilisant l'action chlorurante du chlorure ferrique : il suffit, à cet effet, de faire réagir le chlorure ferrique sur le bromure de phényle. La chloruration du mono-bromobenzène C^6H^5Br donne naissance à un mélange fort complexe de formule générale $C^6H^{(5-n)}BrCl^n$. Ces chlorobromures se forment d'après les réactions suivantes



C'est l'étude de cette série que j'ai entreprise. Je me propose dans cette note, de décrire quelques composés nouveaux que j'ai arrivés à purifier convenablement, et d'indiquer une fois pour toutes le mode opératoire suivi.

Préparation générale des chlorobromures $C^6H^{(5-n)}BrCl^n$. — Cette méthode très simple consiste à chauffer ensemble au réfrigérant ascendant du bromure de phényle et du chlorure ferrique. Les proportions à observer sont tout à fait variables. Toutes les réactions écrites précédemment se passent en même temps. C'est en cherchant à chlorer le bromure de phényle avec le persulfate de fer qu'on obtient non seulement ce dérivé, mais encore des dichlorobromophénols et les composés plus élevés dans la série. Les séparations

dont je parlerai plus loin ont été faites sur les produits provenant de l'attaque de C^6H^5Br par un poids égal de chlorure; la préparation du dérivé pentachloré se fait au contraire très facilement en chauffant le bromure organique avec un grand excès de chlorure ferrique (10 à 12 fois le poids de C^6H^5Br).

La réaction commence à basse température (vers 40°), l'attaque se faisant lentement. En chauffant un peu plus fortement, le dégagement de gaz chlorhydrique devient très abondant. Si la température de chauffe atteint le point de sublimation du chlorure ferrique, les vapeurs de chlorure sont immédiatement réduites et le chlorure ferreux formé est en belles paillettes nacrées qui restent longtemps en suspension. Le phénomène est alors tout à fait comparable à celui observé lors de la réduction du chlorure métallique par le bioxyde d'azote (1). Si le prix du bromure de phényle n'était pas aussi élevé, cette réaction serait très recommandable pour la préparation très rapide du chlorure ferreux pur anhydre (2).

En opérant à température élevée, les dérivés riches en chlore ont plus de tendance à se former, car c'est un fait général dans toute la série que plus un composé est chloré, plus la chloruration ultérieure se fait difficilement, c'est-à-dire nécessite une quantité plus grande de chaleur.

La façon de chauffer est donc directement en rapport avec les proportions de produits obtenus. Malheureusement, il est assez difficile d'avoir une température uniforme. Opérer en présence de solvants semblerait la solution la meilleure, mais les solvants sont difficiles à trouver, car ceux-ci doivent remplir de multiples conditions : dissoudre les deux corps entrant en réaction, ou le bromure de phényle tout au moins, ne pas réagir sur le composé minéral, ne bouillir qu'à température relativement élevée, de façon à permettre une réaction totale, etc. Jusqu'à présent je n'ai pu, malgré tous mes essais, rencontrer un solvant approprié et j'ai dû, par suite, opérer directement. En partant même de parties égales de C^6H^5Br et de Fe^2Cl^6 , il se forme une bouillie extrêmement épaisse. Il faut avoir soin alors, par une agitation convenable, de maintenir

(1) THOMAS, *Thèse de doctorat*. Gauthier-Villars, 1897.

(2) La réduction par l'hydrogène donne en effet un mélange de chlorure ferreux et de fer métallique; la réduction par le bioxyde d'azote ne donne pas de fer, mais a l'inconvénient de laisser le chlorure ferreux combiné en quantité plus ou moins grande avec l'excès de gaz. L'attaque du fer par l'acide chlorhydrique donne d'excellents résultats, mais c'est une opération encore assez longue.

autant que possible une température égale dans toutes les parties de la masse.

Quelle que soit la manière dont on conduise la réaction, celle-ci est terminée lorsque le dégagement gazeux s'arrête. On le refroidit le ballon et on procède alors à l'extraction des chlorures. On peut l'opérer avec succès de deux manières différentes : soit qu'on dissolve les produits à conserver, soit qu'on élimine par dissolution le chlorure ferreux formé. Suivant la méthode choisie, on traite par le benzène bouillant ou par l'eau additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. On a ainsi facilement soit un solide, soit dissous le mélange à séparer. On élimine s'il y a un dissolvant. Il faut alors effectuer toute une série de cristallisations fractionnées. L'alcool paraît ici être le meilleur solvant. On peut facilement grouper les parties à fractionner en plusieurs portions suivant qu'elles sont très solubles, moyennement solubles ou peu solubles. A chaque cristallisation, on prend le point de fusion. Les substances sont à nouveau classées d'après leur fusibilité. On continue à faire, sur chaque portion de point de fusion voisin, de nouvelles cristallisations et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on observe des points de fusion constants. On arrive en opérant de cette manière à obtenir soit un produit pur, soit un mélange que la méthode suivie précédemment ne permet plus de scinder. En s'appliquant à bien faire cristalliser la matière ainsi obtenue, on peut vérifier sa pureté en prenant diverses portions et en mesurant les angles d'extinction des cristaux au microscope polarisant.

Si on a affaire à un mélange, on continue le fractionnement à l'aide du benzène en suivant toujours la marche indiquée.

Je passerai maintenant rapidement en revue les résultats auxquels je suis arrivé en décrivant dans cette note les produits obtenus pendant les portions principales des nombreux fractionnements que j'ai effectués, à savoir :

1° Portions très solubles et fusibles à 67° ;

2° Portions moyennement solubles fusibles à 138° ;

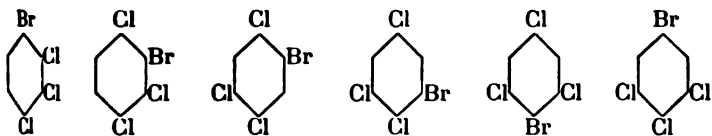
3° Portions très peu solubles fusibles à 238° (1).

Le composé fusible à 67° est un dérivé ne renfermant qu'un atome de chlore, le composé fusible à 138° en contient 3, le composé fusible à 238° ne renferme plus d'hydrogène et correspond par suite à la formule C^6BrCl^5 .

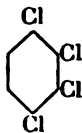
(1) Par suite de séparations répétées, j'ai relevé le point de fusion de ces portions de 10°, le point de fusion donné primitivement étant de 128°.

Chlorobromobenzène C^6H^3BrCl . — C'est le dérivé 1.4 déjà signalé par Kriess et Körner.

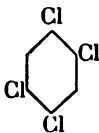
Chlorobromobenzène $C^6H^3BrCl^3$. — La théorie prévoit dans ce cas six isomères :



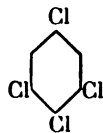
dérivant des types



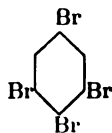
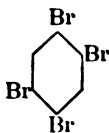
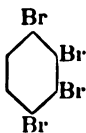
P. de fus. 45-46°.



P. de fus. 137-138°.



P. de fus. 50-53°.



points de fusion donnés pour les quatre dérivés décrits : 98°,5, 136-138°, 160°, 174-175°.

Le dérivé que j'ai pu isoler, fondant à 138°, est difficile à classer. Dans les prochaines notes, je m'efforcerai du reste avant de déterminer la constitution de ce composé, de résoudre la question des tétrabromobenzènes.

Quelle que soit sa constitution, ce corps se présente en longues aiguilles facilement volatiles au-dessous de 100°.

Chlorobromobenzène C^6BrCl^3 . — C'est le résultat de la chloruration totale du bromure de phényle ou du paradibromobenzène. Il suffit, pour le préparer, de chauffer un grand excès de chlorure ferrique et de C^6H^3Br . Le fractionnement est alors de beaucoup simplifié.

Ce sont de longues aiguilles soyeuses, clinorhombiques, ayant un angle d'extinction de 3°,5 environ. Elles se dissolvent très mal dans l'alcool et le benzène même bouillants et se subliment facilement.

Je terminerai en rapportant les résultats de l'analyse et de la détermination des grandeurs moléculaires.

		Calculé.	Trouvé.
C^6H^4ClBr	$AgCl + AgBr$	173.10	175.00
	Cl	18.53	18.50
	Br	41.77	42.94
	Poids moléculaire.....	191.50	195.00
$C^6H^2Cl^3Br$	$AgCl + AgBr$	210.10	212.20
	Cl	31.41	31.88
	Br	35.39	35.98
	Poids moléculaire.....	260.50	248.00
C^6Cl^5Br	$AgCl + AgBr$	275.20	274.40
	Cl	53.95	53.82
	Br	23.70	24.14
	Poids moléculaire.....	329.50	320.00

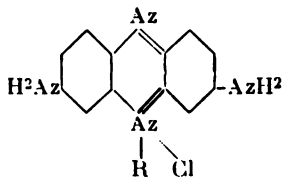
(Travail fait au laboratoire de chimie appliquée de la des sciences de l'Université de Paris.)

N° 36. — Sur la constitution des matières colorantes de la safranine; par M. George F. JAUBERT

Le travail suivant a pour but de répondre à deux questions :

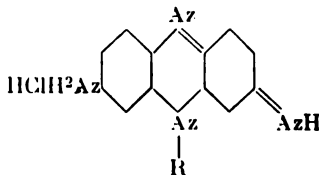
1° Les safranines ont-elles une constitution symétrique ?

2° Dans les sels de safranine, par exemple, les chlorhydriques, on trouve le groupe salifiable contenant le radical Cl et l'azote azinique, ce qui ferait des safranines des bases (o.-quinones) :



(Formule orthoquinoidé).

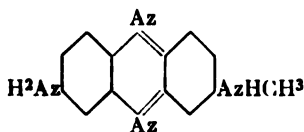
ou fixé au radical AzH^2 diazotable, fait qui mènerait à proposer pour ces matières colorantes une constitution analogue à celle des paraquinones :



(Formule paraquinoidé).

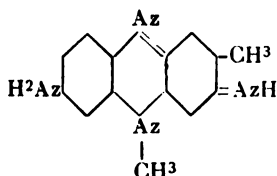
L'état actuel de mes recherches me permet de répondre affirmativement à la première des deux questions concernant la symétrie des groupes AzH^2 de la safranine. Quant à la seconde, c'est-à-dire la situation du groupe salifiable, de nombreuses considérations me portent à adopter la formule paraquinoïde, pour les sels rouges, monodiazotables, employés dans l'industrie de la teinture et qui seuls peuvent s'appeler du nom de safranine; mais je me réserve de revenir sur ce point important dans un travail ultérieur.

Méthosafranine. — Lorsqu'on oxyde au moyen de bichromate de potassium des quantités équimoléculaires de paraphénylènediamine et de monométhyl-m.-phénylènediamine, il ne se forme pas de métho-safranine, mais un isomère : le dérivé méthylé du rouge de phénylène.



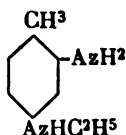
Une matière colorante appartenant à cette série a déjà été préparée par Nölting (1) en faisant agir la nitrosodiméthylaniline sur la monométhyl-m.-phénylènediamine.

Méthotolusafranine



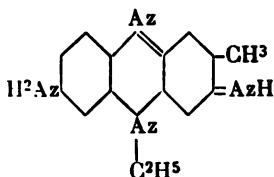
— Ce dérivé de la safranine prend naissance quand on oxyde des quantités équimoléculaires de paraphénylènediamine et de monométhyl-m.-toluylènediamine. — Il possède toutes les réactions de la safranine, se dissout dans l'eau en rouge, teint le coton mordancé au tannin et à l'émétique en ponceau vil, se dissout en bleu dans l'acide chlorhydrique et en vert dans l'acide sulfurique concentré et donne facilement un dérivé diazoïque se combinant aux phénols et aux amines.

Ayant à ma disposition une assez grande quantité de monométhyl-m.-toluylènediamine :



j'ai préparé l'éthotolusafranine et l'ai étudiée en détail.

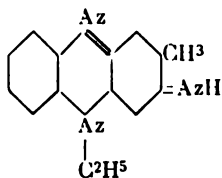
Ethotolusafranine



— Cette matière colorante se forme avec un bon rendement quand on oxyde, à froid et en absence d'acides minéraux, un mélange équimoléculaire de paraphénylènediamine et de monométhyl-m.-toluylènediamine. Il se forme d'abord une indamine, qui se transforme à l'ébullition en safranine. La matière colorante est précipitée par le sel et cristallisée dans l'alcool absolu.

Le chlorhydrate d'éthotolusafranine se présente sous forme d'une poudre brillante verte à reflets jaunes; il se dissout facilement dans l'eau avec une couleur rouge, en bleu dans l'acide chlorhydrique concentré et en vert dans l'acide sulfurique; par dilution avec de l'eau la solution sulfurique verte passe au bleu, puis au violet et au rouge.

Une solution faiblement chlorhydrique d'éthotolusafranine donne, avec le nitrite de soude, une combinaison diazoïque bleu violet qui, combinée au β naphтол, donne un bleu. Cette matière colorante azoïque teint le coton mordancé en tannin et à l'émétique en violet bleu très résistant. — La combinaison diazoïque de l'éthotolusafranine donne des sels d'or et de platine. L'éthotolusafranine teint le coton mordancé au tannin et à l'émétique en rouge ponceau très vif. Par diazotation en solution alcoolique, le groupe amino de l'éthotolusafranine est éliminé et il se forme l'éthotolusafranine correspondante :

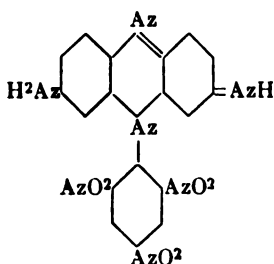


substance possède toutes les propriétés de l'aposafranine. J'ai effectué un dosage d'azote et de chlore avec le chlorhydrate lusafranine cristallisé dans l'alcool absolu et séché à 150°. se. — Calculé pour $C^{15}H^{16}Az^4HCl$: Az, 19.76; Cl, 12.30 é : Az, 18.92; Cl, 12.95.

rophénosafranine. — La formation d'un dérivé trinitré énosafanine ne pouvant être expliquée qu'au moyen de la symétrie, cette synthèse en démontre d'une façon l'exactitude (1).

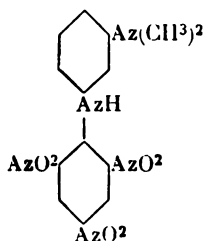
nitrophénosafranine prend naissance par oxydation de équimoléculaires de trinitro-m.-aminodiphénylamine et énylènediamine.

nitrophénosafranine possède la formule suivante :



toutes les réactions de la safranine ordinaire ; elle teint le un rouge beaucoup plus bleuâtre que la safranine ordinaire.

hyltrinitrophénosafranine. — J'ai étudié ce dérivé avec détails que le précédent, sa préparation étant facilitée sa grande solubilité dans l'acide acétique de la trinitro-m.-aminodiphénylamine :



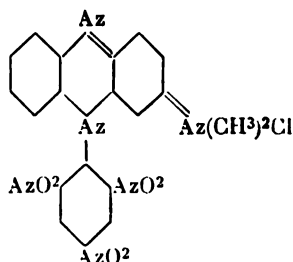
une solution bouillante de 5 gr. de trinitro-diméthyl-m.-énylamine dans 120 gr. d'acide acétique cristallisable

et l'on mélange cette solution à une dissolution, bouillant de 5 gr. de chlorhydrate de paraphénylènediamine et d'acétate de soude dans 100 gr. d'acide acétique cristallin on refroidit le tout avec de la glace et on oxyde avec bichromate de potassium dissous dans 30 cc. d'eau.

L'indamine bleuâtre se sépare aussitôt; par ébullition en solution aqueuse ou mieux en solution alcoolique, on la transforme en safranine avec un rendement théorique. La diméthylphénosafranine cristallise dans l'alcool en aiguilles vertes; elle se dissout facilement dans l'eau avec une couleur carmin, dans l'acide chlorhydrique concentré avec une couleur bleue et dans l'acide sulfurique en vert pomme. Le chlorure de diméthylnitrophénosafranine se dissout dans l'alcool en solution fuchsine et montre une fluorescence brunâtre. La solution est facilement diazotable et la solution diazoïque obtenue avec une dissolution alcaline de β naphthol un azoïque bleu.

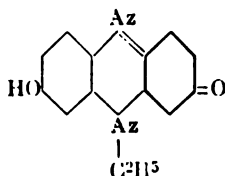
Analyse de la diméthyltrinitrophénosafranine. — Calculé $C^{20}H^{16}Az^7O^6Cl$: Az, 20.18; Cl, 7.31 — trouvé : Az, 19.84; Cl, 7.15.

Par ébullition du dérivé diazoïque en solution alcoolique on forme une aposafranine possédant très probablement la constitution suivante :



Synthèse de safranois.

Ethosafranin



— Cette matière colorante se forme facilement par condensation en solution alcaline d'une molécule de p.-nitrosophénol et d'une molécule de monoéthyl-m.-aminophénol.

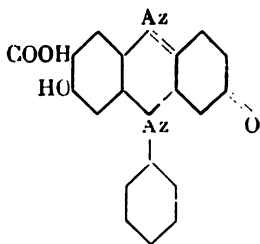
On mélange 5 gr. de p.-nitrosophénol sodé, 3^{gr},5 de mono-éthyl-m.-aminophénol, 2^{gr},5 de soude caustique et 150 cc. d'eau. On chauffe le tout au bain-marie et au bout de 6 à 8 heures on verse dans l'eau froide; la solution rouge est filtrée et l'éthosafranol est précipité par l'acide acétique. — Rendement 5 gr.

L'éthosafranol se présente sous forme d'une poudre brune cristalline à reflets métalliques; il est très peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther, facilement soluble en jaune dans les acides minéraux étendus et très soluble en rouge dans les solutions alcalines étendues; un excès d'alcali précipite le sel alcalin de l'éthosafranol.

Si l'on dissout l'éthosafranol dans la quantité théorique de soude caustique, puis que l'on précipite la solution obtenue par addition de sel marin, on obtient l'éthosafranol sodé, qui cristallise facilement dans une solution pas trop concentrée de sel marin.

Un dosage de sodium a donné les résultats suivants, calculé pour $C^{14}H^{17}Az^2O^2Na$: Na, 8.17 — trouvé : Na, 9.91 ; 8.95 (comme SO^2Na^2).

Acide phénosafranol carbonique



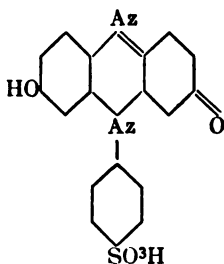
— Cet acide carboxylique se forme facilement par oxydation de quantités équimoléculaires de méta-oxydiphénylamine et d'acide p.-aminosalicylique. On dissout dans 1 litre d'eau 18 gr. de chlorhydrate d'acide p.-aminosalicylique, 18 gr. de m.-oxydiphénylamine et 40 gr. de soude caustique à 30 0/0. On ajoute ensuite une solution froide de 30 gr. de bichromate de potasse dans 300 cc. d'eau et laisse digérer 24 heures, en ayant soin de remuer de temps en temps. On ajoute alors 200 cc. de soude caustique à 30 0/0 et chauffe le tout au bain-marie. La couleur rouge se développe bientôt; quand elle n'augmente plus en intensité, on dilue avec de l'eau et après refroidissement précipité par addition d'acide acétique. On filtre, redissout dans de la soude caustique étendue et précipitée par le sel marin.

Le sel sodique de l'acide phénosafranolsulfonique se présente sous forme d'une poudre cristalline rouge, facilement soluble dans l'eau et dont l'acide acétique sépare l'acide phénosafranolsulfonique à l'état libre.

Un dosage de sodium à l'état de SO^+Na^- m'a donné les résultats suivants : calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^+\text{Na}^-$: Na, 6.50 — trouvé : Na, 7.00.

L'acide phénosafranolsulfonique teint la laine chromée en nuances rouges éteintes.

Acide phénosafranolsulfonique



— Ce dérivé prend naissance par condensation du nitrosophénol sodé avec l'acide m.-oxydiphénylamine sulfonique en solution alcaline. On mélange 6 gr. de nitrosophénol sodé, 7^{gr},5 d'acide m.-oxydiphénylamine sulfonique et 250 cc. d'eau, et on chauffe le tout au bain-marie jusqu'à ce qu'aucune augmentation de l'intensité du colorant ne se fasse sentir; on dilue alors avec de l'eau, précipite par de l'acide acétique. — Rendement 6 gr.

L'acide phénosafranolsulfonique se présente sous forme d'une poudre cristalline brune à reflets brillants et se dissout facilement dans l'eau bouillante et dans les alcalis étendus; l'addition de sel marin à la solution alcaline précipite le sel de soude de l'acide phénosafranolsulfonique.

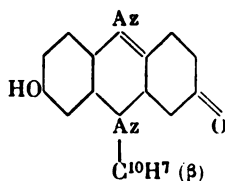
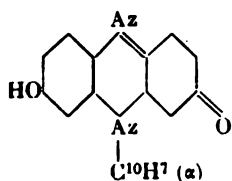
L'acide phénosafranolsulfonique teint la laine en nuances rouges peu solides en général.

Analyse de l'acide phénosafranolsulfonique. — Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^+\text{S}^-$: S, 8.68 — trouvé : S, 8.99.

α et β-naphtosafranols. — Ces dérivés se forment facilement par condensation en solution alcaline du nitrosophénol sodé avec la m.-oxyphényl-α ou β-naphtylamine.

L'α et le β naphtosafranols se présentent sous forme de poudres

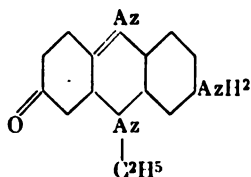
cristallines à reflets verdâtres, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans les alcalis étendus. Ils répondent aux formules ;



Analyse des sels de sodium. — Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{13}\text{O}^2\text{Az}^2\text{Na}$: Na, 6.38 ; — trouvé pour le dérivé α : Na, 7.20 ; — trouvé pour le dérivé β : Na, 7.03.

Synthèse de safraninones.

Ethosafraninone



— On chauffe au bain-marie un mélange de 5 gr. de nitroso-aniline, 3 gr. de monoéthyl-m-aminophénol, 3 gr. d'acétate de soude et 200 cc. d'alcool ou d'acide acétique cristallisable. — Aussitôt que la quantité de colorant n'augmente plus, on arrête l'opération, chasse l'alcool ou l'acide acétique et dissout dans l'eau acidulée ; après filtration on précipite par le sel et fait cristalliser dans l'alcool.

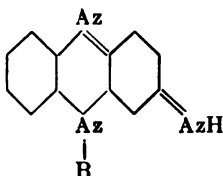
Le rendement est très mauvais, on obtient à peine 1 gr. du nouveau colorant.

L'éthosafraninone se présente sous forme d'une poudre cristalline rouge qui cristallise facilement dans l'acide acétique ou dans l'alcool. Le produit précipité par le sel est le chlorhydrate ; il se dissout facilement dans l'eau avec une couleur rouge, dans l'acide chlorhydrique concentré en bleu et dans l'acide sulfurique en vert sale, cette solution présente le phénomène de dichroïsme des solutions sulfuriques de rosindone (O. Fischer et E. Hepp). — La solution alcoolique est colorée en orange avec une fluorescence jaune.

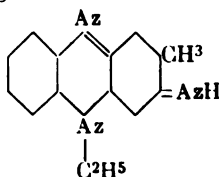
Dosage d'azote. — Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{OAz}^3$: Az, 17.60 ; — trouvé : Az, 17.05.

Synthèse d'aposafranines.

Ces dérivés répondent à la formule générale :



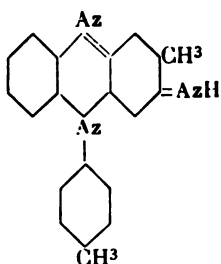
Ils prennent naissance en partant des safranines, par élimination du groupe AzH^2 . Le premier représentant de cette classe a trouvé par MM. Nietzki et Otto et baptisé du nom d'aposafranine par MM. O. Fischer et E. Hepp.

Ethoapotolusafranine

— Cette matière colorante prend naissance par élimination du groupe AzH^2 de l'éthotolusafranine. On dissout cette dernière dans l'alcool, ajoute la quantité théorique de nitrite de soude, d'acide sulfurique et porte à l'ébullition; aussitôt que le dégagement d'azote a pris fin, on distille l'excès d'alcool et dissout le résidu dans de l'eau bouillante; la solution rouge est acidulée avec l'acide chlorhydrique et précipitée par le sel marin.

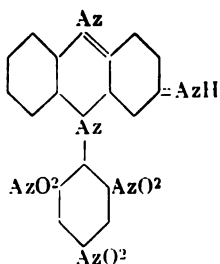
Le chlorhydrate d'éthoapotolusafranine cristallise dans l'éthanol absolu en cristaux verts brillants, solubles dans l'eau en solution carmin; cette solution est d'un rouge plus bleuâtre que celle de la safranine correspondante, elle ne montre aucune fluorescence. L'éthoapotolusafranine se dissout dans l'acide chlorhydrique en solution violet bleu et dans l'acide sulfurique concentré en vert. — La dernière solution diluée avec de l'eau ne donne pas de combiné diazoïque par addition de nitrite de soude. — L'acétate, le carbonate de soude et l'ammoniaque ne précipitent pas une solution aqueuse de chlorhydrate d'éthoapotolusafranine mais, par addition de la soude caustique met facilement la base en liberté.

Analyse du chlorhydrate séché à 150° . — Calculé $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Az}^3\text{HCl}$: Az, 15.36 ; Cl, 12.98 ; — trouvé : Az, 15.1, Cl, 13.50.

lphénotoluaposafranine

On élimine le groupe AzH^2 de l'isomère (1) de la safranine T. Par ce procédé opératoire est le même que celui indiqué plus haut pour l'éthoapotosafranine.

Le chlorhydrate de méthyl-phéno-toluaposafranine se présente sous forme de cristaux verts, solubles dans l'eau en rouge foncé fluorescent; il possède toutes les propriétés de l'aposafranine ordinaire.

lphénoposafranine

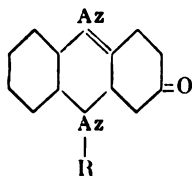
Cette substance se prépare par le procédé déjà indiqué en haut pour la safranine correspondante.

Calcul du chlorhydrate. — Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{20}\text{Az}^6\text{O}^6\text{HCl}$: Az, 18.03. — trouvé : Az, 18.03.

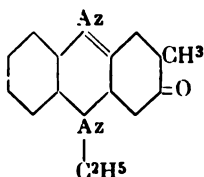
Synthèse d'aposafranones.

Les substances quinoniques prennent naissance par élimination du AzH^2 des safraninones, ou sous l'action de l'acide sulfurique et d'une teneur de 75 0.0 H^2SO^4 sur les aposafranones.

L'apophénosafranone a été préparée, en outre, par l'action soude caustique sur l'aposafranine. Les aposafranones reposent à la constitution générale suivante :



Apoéthotolusafranone



— On mélange 6 gr. d'apoétho-tolusafranine avec 60 gr. d'acide sulfurique à 75 0/0 et on maintient le tout à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Au bout de 10 heures la réaction est terminée, on dilue, filtre bouillant, neutralise la grande partie de l'acide sulfurique avec du carbonate de soude, précipite la safranone par l'acétate de soude. L'aposafranone est purifiée par dissolution dans un acide minéral et précipitation par l'acétate de soude. On obtient ainsi de petites aiguilles brunes qui se dissolvent facilement dans l'eau chaude avec une couleur carminée et dans l'alcool en rouge.

Toutes ces solutions ne présentent aucune fluorescence. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est brune avec un reflet verdâtre et montre fortement le phénomène de dichroïsme des safranones de la rosindone.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{15}H^{14}Az^2O$: Az, 11.76
trouvé : Az, 11.08.

N° 37. — Sur les acides hydrosulfoniques dérivés de l'acide cinnamique, du citronellal et du citral ; par M. TIEMANN.

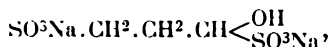
M. Strecker a observé le premier que l'acide cinnamique se combine à chaud sur les solutions de sulfites neutres alcalins, pour donner naissance à des combinaisons dans lesquelles ni l'acide cinnamique ni l'acide sulfureux ne peuvent être caractérisés directement.

1870, M. C. Valet (1) a continué cette étude, et il a montré qu'il se forme dans cette réaction un acide hydrosulfonique dérivé de l'acide cinnamique, c'est-à-dire un acide phénylsulfopropionique par suite de la fixation et de la transposition des éléments de l'acide sulfureux ; M. C. Valet a attribué à cet acide la formule $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H} \\ \text{SO}^3\text{H} \end{smallmatrix}$, qui représente le mieux sa constitution.

Cet acide phénylsulfopropionique est relativement stable vis-à-vis des acides (2), mais les alcalis concentrés le décomposent en donnant naissance aux sels alcalins de l'acide cinnamique et de l'acide sulfureux.

Peu de temps après, on a préparé dans le laboratoire de M. Strecker, par un procédé analogue, d'une part l'acide sulfosuccinique (3) $\text{CO}^2\text{H}.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H} \\ \text{SO}^3\text{H} \end{smallmatrix}$, en chauffant les acides fumarique et maléique avec une solution de sulfite de potassium, et d'autre part l'acide sulfo-pyrotartrique en chauffant l'acide itaconique, l'acide citraconique et l'acide mésaconique avec du sulfite de potassium (4). Ce n'est qu'à la température de fusion qu'on peut scinder le radical sulfoné de ces acides au moyen des alcalis, en formant des sulfites alcalins.

En 1873, M. Max Müller (5) a montré qu'en chauffant une solution aqueuse de bisulfite de potassium avec de l'alcool allylique, les éléments de l'acide sulfureux SO^3H^2 se fixent sur cet alcool en donnant naissance à l'oxypropane-sulfonate de potassium, $\text{H}^2\text{OH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{SO}^3\text{K}$; il a montré également qu'à la température ordinaire le bisulfite de sodium s'unit avec une facilité remarquable à l'acroléine pour donner naissance à la combinaison



la réaction étant accompagnée d'un échauffement considérable ; les alcalis et les acides enlèvent à ce sel une molécule d'acide sulfureux, tandis qu'il se forme un acide sulfoné $\text{HSO}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$.

L'oxydation de ce dernier fournit de l'acide sulfopropionique $\text{SO}^3\text{H}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$, tandis que sa réduction donne naissance à

(1) *Ann. Chem.*, t. 154, p. 63.

(2) *Ann. Chem.*, t. 154, p. 69.

(3) B. CREDENER, *Inaugural Dissertation*; Tübingen, 1869. — R. MESSEL, *Ann. Chem.*, t. 157, p. 15.

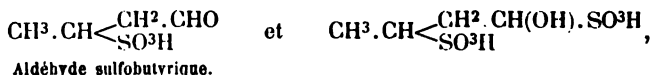
(4) T. WIELAND, *Ann. Chem.*, t. 157, p. 34.

(5) Bonner Universitäts Laboratorium (*D. ch. G.*, t. 6, p. 1442).

l'acide oxypropane-sulfonique $\text{CH}^2\text{OH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{SO}^3\text{H}$, qui a été déjà obtenu directement à partir de l'alcool allylique et du bisulfite de potassium. Dans ce cas le radical sulfoné est attaché solidement au groupement $-\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{COH}$.

M. F. Rosenthal (1) a prouvé plus tard, par l'expérience, qu'on ne peut assigner aux acides précédents que les formules qui viennent d'être employées. M. Rosenthal s'est heurté dans la préparation directe de l'acide oxypropane-sulfonique à des difficultés que l'on peut cependant surmonter, à condition de se placer dans des conditions déterminées lorsqu'on chauffe l'alcool allylique avec le bisulfite de potassium; c'est ce qu'ont montré MM. W. Marckwald et H. H. Frahne (2).

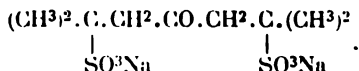
M. G. Haubner (3) a préparé les deux combinaisons :



Aldéhyde sulfobutyrique.

qui résultent de la fixation de l'acide sulfureux sur l'aldéhyde crotonique; il a montré que ces corps se comportent comme les dérivés correspondants de l'acroléine. M. F. H. Hayman a publié antérieurement un mémoire sur l'aldéhyde sulfovalérique qui prend naissance dans une réaction analogue, à partir de l'aldéhyde tiglique $\text{CH}^3.\text{CH}=\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$, ainsi que sur la combinaison peu stable qui résulte de la fixation du bisulfite de sodium sur cette sulfo-aldéhyde.

M. O. Hofmann (4) a observé également la formation du sel de sodium d'un acide disulfoné par fixation de 2 molécules de bisulfite de sodium NaHSO^3 sur l'allylacétone $\text{CH}^2=\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}^3$. M. A. Pinner (5) fait remarquer que l'oxyde de mésityle se dissout dans une solution de bisulfite de sodium en formant un sel de sodium soluble de l'acide isobutylméthylcétone-sulfonique $(\text{CH}^3)^2.\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}^3 \\ \text{SO}^3\text{Na} \end{smallmatrix}$; le bisulfite de sodium réagirait un peu plus lentement sur la phorone en donnant naissance au diisobutylcétone-disulfonate de sodium



(1) *Ann. Chem.*, t. 233, p. 37.

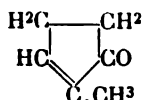
(2) *D. ch. G.*, t. 31, p. 1864.

(3) *Mon. f. Ch.*, t. 12, p. 1053.

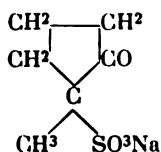
(4) *Ann. Chem.*, t. 201, p. 81.

(5) *D. ch. G.*, t. 15, p. 592-593.

M. E. Looft (1) a montré que la combinaison bisulfite de la méthylcyclopentène-one



qui est primitivement peu soluble, se dissout peu à peu en se transformant dans le sel de sodium d'un acide méthylcyclopentanone-sulfonique qui possède vraisemblablement la constitution



le radical sulfoné contenu dans ce dernier peut être facilement éliminé à l'état de sulfite de sodium ou d'acide sulfureux tandis que la méthylcyclopentène-one est régénérée; cette décomposition peut être effectuée par les alcalis caustiques à froid, ou par les acides, l'acide chlorhydrique par exemple, à chaud (2).

On peut aussi joindre à ces acides hydrosulfonés dérivés des cétones, les combinaisons solubles qui se forment lorsqu'on chauffe la pseudo-ionone et l'ionone avec du bisulfite de sodium, et qui peuvent être dédoublés dans leurs composants au moyen des alcalis caustiques.

M. C. Harries a rencontré également ces acides hydrosulfonés dans ses recherches sur les cétones non saturées; il m'a fait part qu'il a établi que l'acide hydrosulfoné de l'oxyde de mésityle obtenu par M. A. Pinner, peut être dédoublé dans ses éléments constitutants au moyen d'une solution aqueuse concentrée (40 0/0) de soude caustique. Il faut toutefois maintenir la température assez bas (entre 10 et 15°), sans cela l'oxyde de mésityle régénéré se transforme en acétone.

Il est donc de toute notoriété, les exemples précédents le montrent d'une façon suffisante, que les combinaisons organiques qui renferment des doubles liaisons, sont susceptibles de fixer dans certaines conditions les éléments de l'acide sulfureux, pour donner naissance à des acides sulfonés; ces derniers se décomposent plus ou moins facilement en perdant de l'acide sulfureux. Les données

(1) *D. ch. G.*, t. 15, p. 1538; *Ann. Chem.*, t. 275, p. 377.

(2) F. TIEMANN, *D. ch. G.*, t. 31, p. 842 et 851.

que nous possédons sur la formation des acides hydrosulfoniques dérivés de l'acroléine, de l'aldéhyde crotonique, etc., montrent bien que c'est surtout dans le cas des aldéhydes non saturées que s'effectue cette action de l'acide sulfureux sur les combinaisons non saturées, action qui donne naissance à des acides sulfonés.

M. Dodge (1) a indiqué que lorsqu'on fait agir un excès de bisulfite de sodium sur la combinaison bisulfitique normale du citral (aldéhyde citriodorique) préparée à partir de l'essence de lemon-grass, cette combinaison se dissout en donnant naissance à un acide sulfoné qui peut être décomposé de nouveau par un alcali caustique. Ce fait n'est pas plus surprenant que l'observation que nous avons faite, M. Semmler et moi (2), à savoir que la combinaison bisulfitique du citral se transforme en un acide sulfoné qui n'est plus décomposable par la soude, et cela dans des conditions un peu différentes (lorsqu'on la laisse en contact pendant assez longtemps, et à une température un peu plus élevée, avec le liquide acide au sein duquel elle s'est déposée, à condition de ne pas employer un grand excès de bisulfite de sodium). C'est là une propriété spécifique des aldéhydes et des cétones, de s'unir aux bisulfites alcalins pour donner naissance à des combinaisons doubles bien cristallisées, pour la plupart peu solubles, et qui sont déjà décomposées par les carbonates alcalins. C'est par contre une propriété générale de toutes combinaisons organiques non saturées, et non pas de certaines d'entre elles, de fixer l'acide sulfureux ou ses sels en donnant naissance à des acides sulfonés ou aux sels correspondants. Tous ceux qui ont l'habitude de manier des dérivés terpéniques non saturés, connaissent l'énergie extraordinaire et souvent brutale avec laquelle l'acide sulfureux ou ses sels acides réagissent sur les combinaisons terpéniques les plus diverses. Lorsqu'on voudra isoler une aldéhyde ou une cétone, il faudra donc autant que possible avoir recours aux combinaisons bisulfitiques normales de ces corps. C'est là la raison pour laquelle j'ai toujours retiré le citral de l'essence de lemon-grass au moyen de sa combinaison bisulfitique normale qui est décomposée facilement par le carbonate de sodium, chaque fois qu'une simple distillation fractionnée ne répondait pas au but que je me proposais; j'ai procédé toujours ainsi, bien que M. Dodge (3) ait établi qu'on obtient la même aldéhyde lorsqu'on décompose par le carbonate de sodium la combinai-

(1) *Am. chem. Journ.*, t. 12, p. 553.

(2) *D. ch. G.*, t. 26, p. 2710.

(3) *Loc. cit.*

1 bisulfite normale obtenue à partir de l'essence de lemon-grass, ou lorsqu'on dédouble par un alcali caustique l'acide sulfoné qui s'est dissous.

M. W. Stiehl (1) a prétendu contrairement aux observations de Dodge qui viennent d'être citées, que l'aldéhyde que l'on régénère en traitant par la soude caustique l'acide sulfoné soluble, est isomère et stéréoisomérique de celle qu'on obtient en décomposant par le carbonate de sodium la combinaison bisulfite normale; c'est ce qui m'a engagé à étudier d'une façon plus précise les conditions de formation, les propriétés et les produits de décomposition des acides hydrosulfoniques dérivés de l'aldéhyde cinnamique, du citronellal et du citral (2).

Il n'y a, autant que je sache, aucune aldéhyde qui subisse une transformation chimique quelconque lorsqu'on la transforme au moyen du bisulfite de sodium dans sa combinaison double normale, et qu'on l'en régénère ensuite en agitant cette combinaison à la température ordinaire avec du carbonate de sodium et de l'éther. Par conséquent, M. Stiehl se trouve en contradiction avec les faits acquis jusqu'à ce jour, lorsqu'il prétend que c'est, non pas l'aldéhyde régénérée de la combinaison bisulfite normale provenant de l'essence de lemon-grass, mais bien celle que l'on peut obtenir en décomposant par un alcali l'acide sulfoné soluble, qui constitue l'aldéhyde renfermée primitivement dans l'essence de lemon-grass. Le contraire pourrait être vrai. Les acides hydrosulfoniques dérivés du citral prennent naissance par suite de la fixation des éléments de l'acide sulfureux sur une seule ou sur les deux doubles liaisons de cette aldéhyde; on ne peut aucunement prévoir si l'élimination d'acide sulfureux au moyen de la soude, s'effectuera à la place où la fixation s'est faite dans la molécule des acides hydrosulfonés.

Toutefois, si l'on fait abstraction des observations de M. Dodge qui ont été citées plus haut, on peut invoquer les motifs suivants en faveur de l'opinion que la fixation et l'élimination s'effectuent à la même place de la molécule.

Dans les comptes rendus de la maison Schimmel et C^{ie} (octobre

(1) *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 58, p. 51.

(2) Je désigne sous le nom d'acides hydrosulfonés dérivés des combinaisons organiques non saturées, les corps qui prennent naissance par suite de la fixation des éléments de l'acide sulfureux SO_2H^2 ou du bisulfite de sodium SO_2NaH sur les doubles liaisons; en effet, les composés en question se comportent chimiquement comme de véritables acides sulfonés, et ils ne doivent donc pas être considérés comme des éthers dérivés de l'acide sulfureux par exemple.

1898, p. 66), on voit que cette maison prépare toujours le citral qu'elle livre au commerce à partir de l'essence de lemon-grass, au moyen du procédé de M. Dodge, c'est-à-dire en transformant la combinaison bisulfite normale dans l'acide sulfoné soluble et en décomposant ensuite ce dernier par la soude caustique. Dans le cours de ces dernières années, j'ai manié fréquemment et concurremment le produit commercial de Schimmel et C^{ie} et le citral purifié au moyen de la combinaison bisulfite normale, sans jamais constater la plus petite différence entre les deux produits.

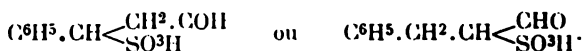
Dans les laboratoires scientifiques des écoles supérieures allemandes, on fait préparer souvent de l'ionone comme exercice de manipulation aux étudiants avancés, et l'on emploie toujours en pareil cas, comme matière première, le citral qui provient de chez Schimmel et C^{ie} (1).

Jusqu'à présent je n'ai entendu parler d'aucun cas où le citral possédant l'origine susdite, ou les combinaisons préparées au moyen de ce citral, la pseudo-ionone et l'ionone, aient présenté des propriétés différentes de celles qui caractérisent les corps dont il vient d'être question.

Les expériences qui vont être décrites ont été effectuées par M. Paul Krüger dans le cas de l'aldéhyde cinnamique, et par M. D. Georg Lemme dans le cas du citral.

Les résultats obtenus par ces deux chimistes ont été contrôlés par MM. J. Marwedel et H. Tigges. J'exprime ici à ces messieurs toute ma reconnaissance pour l'assistance qu'ils m'ont donnée.

ACIDES HYDROSULFONÉS DÉRIVÉS DE L'ALDÉHYDE CINNAMIQUE



MM. Bertram et Gildemeister avaient déjà fait dans le laboratoire de Schimmel et C^{ie}, quelques observations au sujet de l'action du bisulfite de sodium sur l'aldéhyde cinnamique (2).

Guidé par ces recherches, M. Fr. Heusler a préparé et étudié un acide hydrosulfoné dérivé de l'aldéhyde cinnamique (3).

Cet auteur remarque que lorsqu'on agit l'aldéhyde cinnamique

(1) Voir aussi A. BENDER et Hugo ERDMANN, *Chemische Präparatenkunde*, t. 2. Introduction à la préparation de composés organiques par M. Hugo Erdmann: Stuttgart, librairie Ferdinand Enke, 1894, p. 173-174.

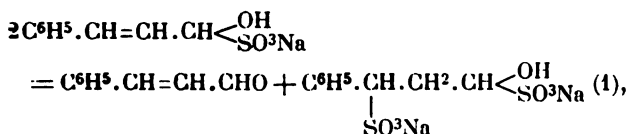
(2) *Bulletin de Schimmel et C^{ie}*, avril 1890, p. 12, et octobre, p. 11-12.

(3) *D. ch. G.*, t. 24, p. 1805.

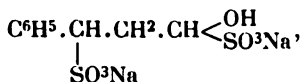
c une solution concentrée, froide de bisulfite de sodium, on aient la combinaison bisulfite normale, peu soluble :



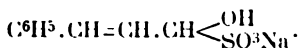
Si l'on chauffe celle-ci avec de l'eau, elle se dédouble suivant l'équation



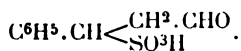
c'est-à-dire qu'on obtient de l'aldéhyde cinnamique libre et un acide hydrosulfoné dérivé de la combinaison double d'aldéhyde cinnamique et de bisulfite de sodium, et qui est soluble dans l'eau. Ce dernier peut être obtenu directement lorsqu'on dissout l'aldéhyde cinnamique dans une solution bouillante de bisulfite de sodium en excès. Le bisulfite de sodium en excès réagit donc sur l'aldéhyde cinnamique exactement comme sur l'acroléine (2). Dans le composé



le radical SO^3Na est lié aussi peu solidement que dans la combinaison normale de l'aldéhyde cinnamique et du bisulfite de sodium qui est décomposable déjà par le carbonate de sodium, qui possède la formule



Si l'on chauffe le premier de ces composés avec de l'acide sulfurique dilué, on le dédouble en acide sulfureux qui se dégage, et l'aldéhyde phénylsulfopropionique

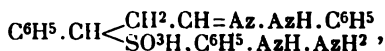


M. Fr. Heusler a montré qu'il en était ainsi en traitant par l'acé-

(1) *Remarque.* — Des deux formules théoriquement possibles, j'emploie celle-ci dans les équations ci-dessus; la formation absolument semblable de la combinaison précédente et du dérivé analogue de l'acroléine permet d'attribuer à deux corps une même constitution.

(2) M. MÜLLER, *loc. cit.*

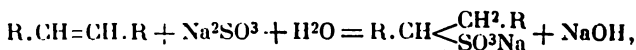
tate de phénylhydrazine, en présence d'acétate de sodium, la solution concentrée de cet acide sulfoné qui renfermait de l'acide sulfurique en excès; il a obtenu ainsi un précipité de phénylpionaldéhyde-phénylhydrazone-sulfonate de phénylhydrazine,



en chauffant ensuite ce dernier sel avec un alcali, il l'a dédoublé en phénylhydrazine, en sulfite alcalin et en phénylhydrazone l'aldéhyde cinnamique fusible à 168° (E. Fischer) (1). L'aldéhyde phénylsulfopropionique $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}^2.\text{CHO} \\ \text{SO}^3\text{H} \end{array}$ est caractérisée par le fait que les alcalis caustiques lui enlèvent déjà à froid le résidu SO^3H sous forme de sulfite alcalin en régénérant l'aldéhyde cinnamique.

M. Paul Krüger a répété les expériences de M. Heusler et il pu en confirmer les résultats.

Les combinaisons doubles des aldéhydes et du bisulfite sodium, $\text{R}.\text{CH}(\text{OH}).\text{SO}^3\text{Na}$, qui sont déjà décomposées par le carbonate de sodium à la température ordinaire, peuvent aussi être considérées dans le sens de la formule précédente comme des acides oxy-sulfoniques; elles se forment comme on sait lorsqu'on agite les aldéhydes avec une solution de bisulfite de sodium. D'après les observations que M. le Dr G. Lemme a faites, la fixation de l'acide sulfureux sur une liaison éthylénique s'effectue le plus facilement dans tous les cas étudiés récemment, lorsqu'on fait agir non pas un bisulfite alcalin RHSO^3 , mais un sulfite neutre R^2SO^3 , en présence d'eau, sur la combinaison organique non saturée dont il s'agit. On suppose, bien entendu, que l'hydrate de sodium mis en liberté suivant l'équation



est fixé immédiatement tout au moins par de l'acide carbonique. On se place vraisemblablement dans les mêmes conditions pour effectuer la fixation de l'acide sulfureux, lorsqu'on fait agir le bisulfite alcalin en présence d'une petite quantité d'un sulfite neutre sur les combinaisons organiques non saturées. Autant qu'on peut en juger, d'après les expériences actuelles, les aldéhydes et les cétones non saturées réagissent plus facilement dans le sens indiqué que les autres combinaisons organiques non saturées.

(1) *D. ch. G.*, t. 47, p. 575.

et en contact des couches d'aldéhyde cinnamique et à 20-25. 0/0 de sulfite neutre de sodium H_2SO_3 , qu'on emploie pour 1 molécule d'aldéhyde cinnamique plus de 2 molécules de sulfite neutre Na_2SO_3 , et passer un courant de gaz carbonique, l'aldéhyde cinnamique se dissout totalement en ne laissant comme résidu que des impuretés. Le liquide ne se trouble pas lorsqu'on chauffe.

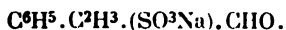
La précipitation de l'aldéhyde cinnamique s'effectue d'une façon analogue lorsqu'on agite celle-ci avec une solution de sulfite de sodium et de bicarbonate de sodium. On emploie de préférence pour 1 molécule d'aldéhyde 2 molécules de sulfite de sodium et autant de bicarbonate de sodium, et l'on se sert de solutions renfermant 20 0/0 de sulfite de sodium, H_2SO_3 .

On opère toujours à la température ordinaire, et si on rechauffe la solution ainsi obtenue, qu'on sursature par la soude et qu'on agite, on peut retirer directement environ les deux tiers de l'aldéhyde cinnamique employée pour l'expérience.

On peut, quoique difficilement, de nouvelles quantités d'aldéhyde cinnamique en chauffant la solution alcaline et en épuisant par l'éther. On n'a observé dans aucun cas le dépôt de l'aldéhyde bisulfite normale peu soluble de l'aldéhyde.

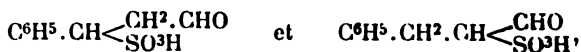
On a constaté que $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$, pas plus, lorsqu'on a fait passer un courant de gaz carbonique dans un mélange d'aldéhyde cinnamique et de sulfite de sodium en solution, que lorsqu'on a agité 1 molécule d'aldéhyde cinnamique avec 2 molécules de sulfite de sodium et 2 molécules de bicarbonate de sodium. Reste à savoir si la combinaison $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}^2\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$ prend seule naissance dans les conditions indiquées.

Le groupement $\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$ se transforme déjà à la température ordinaire sous l'influence du carbonate de sodium dans les réactions CHO et Na_2SO_3 , on peut admettre qu'à la fin de la réaction le liquide ne contient plus que la combinaison :



On peut précipiter par la soude à la température ordinaire 10 0/0 de l'aldéhyde cinnamique qui existe, et même en plus on n'en retire encore que quelques 0/0 ; il faut donc

admettre que la fixation de l'acide sulfureux sur la liaison éthylique de l'aldéhyde cinnamique peut donner naissance aux deux acides sulfonés prévus par la théorie :



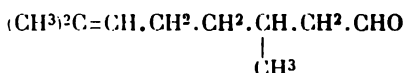
l'un de ces acides serait décomposé plus facilement que l'autre par la soude avec formation de sulfite de sodium et d'aldéhyde cinnamique régénérée.

Je n'ai pas encore eu le temps de déterminer par l'expérience si c'est la formation de deux acides hydrosulfoniques différents qui est la cause du fait que l'aldéhyde cinamique n'est pas régénérée quantitativement.

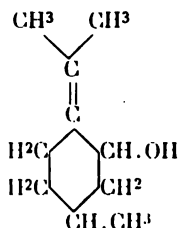
ACIDES HYDROSULFONÉS DÉRIVÉS DU CITRONELLAL.

L'acide sulfureux libre réagit avec une violence extraordinaire sur le citronellal. Lorsqu'on fait passer un courant d'anhydride sulfureux dans du citronellal humide, il arrive souvent que la chaleur dégagée au commencement de la réaction, suffit à porter le liquide à l'ébullition. La réaction s'effectue moins violemment quand on recouvre le citronellal d'une couche d'eau, et qu'on fait ensuite passer un courant d'anhydride sulfureux. Dans l'un comme dans l'autre cas, le citronellal est décomposé presque complètement en donnant naissance à des produits qui bouillent dans des limites très larges. Ainsi, on a constaté que le point d'ébullition du produit variait entre 86 et 180° sous 16 mm. de pression. Les données que nous possédons au sujet de l'action des acides sur le citronellal et de l'acide sulfureux sur les composés organiques non saturés permettent de formuler les conclusions suivantes :

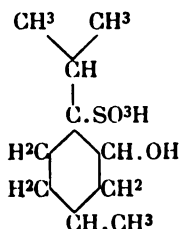
Dans les conditions indiquées ci-dessus, le citronellal



se transforme d'abord en isopulégol ou en pulégol :

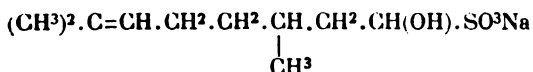


er donne ensuite naissance à un acide hydrosulfonique et à la formule suivante, par exemple :

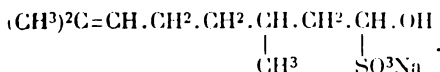


ou enfin perdrait de l'acide sulfureux et de l'eau, et se transforme en un terpène cyclique ou en un produit de polymérisation.

Quand on agite le citronellal avec une solution concentrée de soude, on observe une réaction violente tout à fait semblable. Une partie du citronellal se transforme généralement en produits cycliques non aldéhydiques ainsi qu'on vient de l'exposer. On obtient la combinaison bisulfite normale du citronellal.



Il est nécessaire d'opérer avec beaucoup de précautions lorsqu'on prépare avec un rendement satisfaisant la combinaison normale peu soluble du citronellal. On obtient de bons résultats, soit en débarrassant la solution commerciale de bisulfite (35 0/0) de l'excès de gaz sulfureux au moyen d'un courant d'air, soit en ajoutant à une solution de 25 à 30 0/0 de bisulfite de sodium, 1 molécule d'acide acétique par molécule de bisulfite et en transformant ainsi ce dernier en une solution de sulfate absolument exempt d'acide sulfureux libre; l'une ou l'autre de ces solutions est ensuite additionnée de morceaux de sodium et agitée avec du citronellal. La combinaison normale de citronellal et de bisulfite qui se dépose est essorée, triturée avec de l'alcool et beaucoup d'éther, et débarrassée finalement par un nouvel essorage des impuretés organiques qui la souillent. La combinaison bisulfite normale du citronellal



est très stable lorsqu'elle est pure.

Elle se dissout lorsqu'on l'agite avec de l'eau en formant solution claire qui mousse facilement et dont on peut la précipiter par une solution concentrée de chlorure de sodium. (La combinaison double ne se dissocie pas lorsqu'on étend sa solution aqueuse; elle peut également être chauffée légèrement sans se décomposer, et ce n'est que lorsqu'on porte la solution à l'ébullition qu'une partie du citral qu'elle renferme se précipite. La combinaison cristallise sans altération d'une solution aqueuse concentrée chaude. Sa solution aqueuse n'est pas troublée à froid par l'addition d'acide sulfurique dilué, tandis qu'à chaud, la décomposition commence, et le citral régénéré est transformé immédiatement en l'acide sulfurique en dérivé cyclique. Par contre, l'acide acétique dilué, même chaud, ne provoque pas une décomposition immédiate du dérivé bisulfite. Le carbonate de sodium et les hydrates alcalins le dédoublent quantitativement déjà à la température ordinaire. Ainsi, en introduisant 15 gr. de la combinaison bisulfite cristallisée dans une solution de carbonate de sodium recouverte d'éther on a obtenu 8^{gr},5 de citronellal pur, tandis que la théorie exige

Le dosage du sodium a été effectué sur la combinaison bisulfite du citronellal purifiée par cristallisation; il a fourni les chiffres suivants : calculé pour $C^9H^{17}-CH<\begin{smallmatrix} OH \\ SO_3Na \end{smallmatrix}$: Na, 8.91 — trouvé Na 9.08.

On peut démontrer facilement que dans la combinaison qui vient d'être décrite, les éléments du bisulfite de sodium se sont fixés sur le groupement aldéhydique CHO du citronellal. En effet, si l'on traite la solution aqueuse de cette combinaison par une solution aqueuse d'acétate de phénylhydrazine, on obtient immédiatement la phénylhydrazone du citronellal $C^9H^{17}.CH=Az.AzH.C^6H^5$, se précipite sous la forme d'un liquide visqueux. On obtient de la même façon analogue une semicarbazone du citronellal



qui fond à 84°, lorsqu'on chauffe modérément la solution aqueuse de la combinaison double avec une solution de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium en quantités équivalentes. La même semicarbazone prend naissance dans les mêmes conditions, à partir du citronellal libre, du chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. La semicarbazone du citronellal $C^9H^{17}.CH=Az.AzH.CO.AzH^2$, cristallise en paillettes, et elle présente tout à fait l'apparence d'une combinaison chimique homogène.

Je n'ai pas fait d'expériences particulières dans le but de dédoubler cette semicarbazone en modifications stéréo-isomériques. Le produit s'obtient avec un rendement presque quantitatif. Il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène, mais il est peu soluble dans l'eau ; on le fait cristalliser facilement en additionnant de ligroïne une solution concentrée du corps dans le chloroforme, et en refroidissant ensuite énergiquement la liqueur qui doit rester claire.

Analyse. — Calculé pour $C^{14}H^{21}Az^3O$: C, 62.56 ; H, 9.95 ; Az, 19.91 ; - trouvé : C, 62.42 ; H, 10.06 ; Az, 20.03.

Ainsi la phénylhydrazine, de même que la semi-carbazide, dédouble les éléments du bisulfite de sodium dans la combinaison double en question, et cela en solution neutre, c'est-à-dire dans des conditions dans lesquelles une scission du radical SO^3Na ne pourrait d'ailleurs pas se produire ; ce groupement ne peut donc être fixé dans la combinaison bisulfitique qu'au groupement aldéhydique du citronellal.

Acide dihydrosulfonique du citronellal, répondant à la formule
 $C^{14}H^{18}.SO^3Na.CH<\begin{smallmatrix} OH \\ SO^3Na \end{smallmatrix}$. — Selon qu'on emploie plus ou moins de précautions dans la préparation de cette combinaison bisulfitique normale du citronellal, on obtient des rendements variables, mais non quantitatifs, et qui ne sont en général pas très satisfaisants. Ce fait permet déjà de prévoir qu'à côté de la combinaison bisulfitique normale peu soluble du citronellal, il doit s'en former une autre plus soluble et douée de propriétés différentes. Des expériences ont été effectuées pour éclaircir ce point, et elles ont montré que les éléments du bisulfite de sodium se fixent sur les atomes de carbone doublement liés de cette aldéhyde, presque avec la même rapidité et dans les mêmes conditions qu'ils se fixent sur le groupement aldéhydique du citronellal. Le citronellal ne réagit pas, il est vrai, sur le sulfite de sodium seul : mais il semble cependant que la formation de la combinaison bisulfitique normale soit favorisée par la présence d'un petit excès d'un acide faible, tandis que la fixation sur la liaison éthyénique s'effectuerait de préférence lorsque le bisulfite de sodium renferme une petite quantité de sulfite neutre.

L'acide hydrosulfoné dérivé du citronellal le plus facile à isoler est celui qui répond à la formule $C^{14}H^{18}(SO^3Na).CH(OH).SO^3Na$. Il se forme toujours quand on chauffe soit la combinaison bisulfitique normale du citronellal, soit le citronellal lui-même avec une quantité suffisante d'une solution de bisulfite de sodium qui renferme

un peu de sulfite neutre. Le sel ci-dessus peut être isolé suivante : on évapore la solution, on épuise le résidu par et on répète plusieurs fois la même opération. On obtient sel de sodium cristallin, extrêmement déliquescent qu'on bain-marie jusqu'à poids constant. Le dosage de sodium les chiffres suivants : calculé pour $C^9H^{18}(SO^3Na).CHO$ Na 12.71 ; trouvé 12.47.

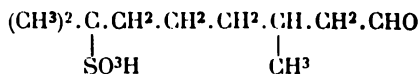
Le résidu examiné constitue donc en réalité le sel de l'acide dihydrosulfonique dérivé du citronellal.

Acide hydrosulfonique du citronellal répondant à $C^9H^{18}(SO^3Na).CHO$. — Ce dernier sel s'obtient facilement en chauffant la solution du sel de l'acide dihydrosulfonique avec de la soude diluée, et en y faisant passer un courant de gaz carbonique de façon à saturer l'excès de soude caustique ; on évapore à sec, on épuise le résidu par l'alcool, on évapore de nouveau l'on répète plusieurs fois cette opération. Le résidu ainsi obtenu est également cristallin et hygroscopique. Le dosage du sodium montre que c'était bien le sel de sodium de l'acide dihydrosulfonique : Calculé pour $C^9H^{18}(SO^3Na).CHO$: Na, trouvé : 8.77.

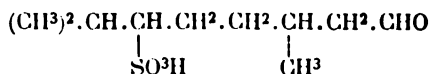
La solution aqueuse de ce sel se comporte autrement que la solution aqueuse de l'hydrosulfonate de sodium dérivé de l'aldéhyde cinnamique ; en effet, la soude caustique décompose ce sel facilement et à la température ordinaire, en mettant en liberté l'aldéhyde cinnamique, tandis qu'elle ne précipite pas le sel correspondant, même à la température d'ébullition.

On peut également préparer une solution de citronellal-sulfonate de sodium $C^9H^{18}(SO^3Na).CHO$ en agitant du citronellal avec une solution de sulfite de sodium en excès, à laquelle on ajoute une quantité équivalente de bicarbonate de sodium jusqu'à ce que l'aldéhyde ait complètement disparu.

Quant à la constitution de l'acide citronellal-hydrosulfonique, on peut la représenter par les deux formules suivantes :

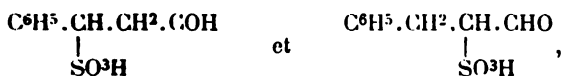


et



On se rappelle que la décomposition de l'hydrosulfonate

dérivé de l'aldéhyde cinnamique, au moyen de la soude, et un rendement satisfaisant, mais non quantitatif en aldéhyde mique : ce fait m'a conduit à supposer que les deux acides sulfoniques dérivés de l'aldéhyde cinnamique et prévus par la théorie



ont naissances simultanément, et que l'un d'eux est décomposé plus facilement que l'autre par la soude.

J'ai envisagé la possibilité du même fait dans le cas des acides sulfoniques dérivés du citronellal. Mais il semble que dans ce cas, la fixation de l'acide sulfureux sur la double liaison du citronellal ne donne naissance à aucun acide hydrosulfonique décomposable par la soude ; en effet, l'acide hydrosulfonique obtenu en traitant le citronellal avec une dissolution de sulfite de sodium et de carbonate de sodium, ne fournit même pas de quantités appréciables de citronellal lorsqu'on ajoute de la soude caustique à la solution aqueuse de son sel de sodium.

Il faut remarquer que lorsqu'on fait passer un fort courant de gaz carbonique dans une émulsion de citronellal et de sulfite de sodium, la combinaison bisulfite normale peu soluble prend naissance momentanément. Ce phénomène montre de nouveau que dans les conditions dans lesquelles les éléments du bisulfite de sodium agissent sur le groupement aldéhydique, sont très voisines de celles dans lesquelles ces éléments se fixent sur la double liaison du citronellal. Lorsqu'on agite le citral avec une solution de bisulfite de sodium et de bicarbonate de sodium, on ne constate pas ou du moins on n'a pas constaté jusqu'ici, la formation de la combinaison bisulfite normale.

Les sels de sodium des acides hydrosulfoniques dérivés de l'aldéhyde cinnamique et du citronellal se comportent d'une façon absolument analogue, en ce sens que les acides hydrosulfoniques qui sont sujets à la décomposition de ces sels par l'acide sulfurique, ne sont ni décomposés ni altérés d'une façon appréciable lorsqu'on les chauffe en solution aqueuse avec de l'acide sulfurique dilué. On n'a pas encore établi si l'acide citronellal-hydrosulfonique reste inaltéré dans cette réaction, en tant que composé saturé, ou bien s'il se transforme en présence de l'excès d'acide sulfurique en un dérivé cyclique, comme le fait le citronellal qui est si sensible à l'action des acides.

ACIDES HYDROSULFONIQUES DÉRIVÉS DU CITRAL.

Dans les essais qui vont être décrits, on a employé les échantillons de citral suivants :

1° Du citral préparé en décomposant par le carbonate de sodium la combinaison bisulfite cristallisée, obtenue à partir de l'essence de lemon-grass et purifiée soigneusement par des lavages avec un peu d'alcool et beaucoup d'éther ;

2° Du citral provenant de la maison Schimmel et Cie qui a été préparé en précipitant par la soude une solution, dans du bisulfite en excès, de la combinaison bisulfite cristallisée provenant de l'essence de lemon-grass ;

3° Du citral obtenu par oxydation du géraniol et purifié par l'intermédiaire de la combinaison bisulfite ;

4° Du citral résultant de l'oxydation du linalool et purifié comme en (2).

Pour effectuer convenablement l'oxydation du géraniol, on agite énergiquement ce dernier, par petites portions de 50 gr. avec une dissolution de 25 gr. d'acide chromique et de 40 gr. d'acide sulfurique concentré dans un litre d'eau. Il se forme aussitôt, à la température ordinaire, une combinaison chromique amorphe brunâtre, qui se dissout en laissant déposer une huile lorsqu'on chauffe la masse pendant quelques instants au bain-marie.

Le liquide huileux provenant de plusieurs portions est agité avec une solution de bisulfite de sodium en présence d'éther. La combinaison double qui cristallise est triturée et lavée soigneusement avec de l'éther, puis pressée et décomposée à froid par le carbonate de sodium ou la soude caustique.

Le rendement en citral est de 30-40 0/0 du poids du géraniol employé.

Si l'on opère de la même façon avec le linalool, on n'obtient que 6-10 0/0 de citral du poids du linalool mis en œuvre.

Les divers échantillons de citral mentionnés plus haut et qui ont été préparés par différents procédés, présentent les mêmes propriétés physiques et se comportent exactement de la même façon lorsqu'on les transforme en acides hydrosulfoniques.

Combinaison bisulfite normale du citral. — On peut transformer quantitativement le citral dans sa combinaison bisulfite normale si l'on veille à ce que la solution de bisulfite de sodium qu'on emploie renferme toujours une quantité suffisante, mais non excessive, d'acide libre. On atteint ce but en ajoutant un peu d'acide acétique ou en employant une solution de sulfite de sodium.

stallisé $\text{Na}^2\text{SO}^3 + 7\text{H}^2\text{O}$, à laquelle on a ajouté un peu plus ne molécule d'acide acétique pour une molécule de sel.

100 parties de citral sont agitées avec une dissolution de 100 rtes de bisulfite de sodium dans 200 parties d'eau additionnées 25 parties d'acide acétique. On peut ajouter un peu d'éther pour croître la surface de contact. Au bout de quelques minutes, le produit de la réaction se prend en une masse cristalline qu'on presse, on triture et qu'on lave avec de l'éther, et au besoin, un peu alcool, et qu'on presse de nouveau. Si l'on a employé du citral r pour la préparation de la combinaison double, l'éther employé ur les lavages ne doit laisser aucun résidu par évaporation.

Dans ce cas, le rendement en combinaison cristallisée est quantitatif. Ainsi, 1 kilogr. de citral pur a fourni 1,740 gr. de combinaison cristallisée, tandis que la théorie exige 1,660 gr. L'excès poids provient du bisulfite de sodium qui est entraîné en petite antité de la solution concentrée.

La combinaison bisulfitique normale du citral est facilement composable. Si l'on essaye de dissoudre le sel pur dans l'eau en chauffant doucement, on constate généralement un commencement dissociation, et une petite quantité de citral se sépare avant e le sel se soit totalement dissous. Si l'on élève la température 50-60°, la décomposition partielle s'effectue immédiatement.

Par contre, on peut, en chauffant doucement, faire cristalliser ns décomposition la combinaison double dans l'eau-mère nfermant un excès de bisulfite de sodium, au sein de laquelle le s'est déposée. On l'obtient ainsi sous forme d'aiguilles, mais le retient facilement du bisulfite de sodium non décomposé.

Pour obtenir la combinaison double chimiquement pure, il est réferable de la faire cristalliser dans de l'alcool méthylique addi-onné d'un peu d'acide acétique. On n'évite pas absolument toutes rtes dans cette opération, mais celles-ci ne sont pas très consi-érables.

500 gr. de la combinaison pressée ont été traités par 1 kilogr. alcool méthylique additionnée de 25 gr. d'acide acétique. Il est sté un résidu de sels minéraux pesant 30 gr., et la solution a urni une cristallisation de 320 gr. de la combinaison bisulfitique u soluble.

On voit par cet essai que la combinaison bisulfitique normale du tral est assez stable vis-à-vis de l'acide acétique dilué.

Dosage du sodium. — Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{15}.\text{CH}(\text{OH}).\text{SO}^3\text{Na} : \text{Na}$, 9.00 — trouvé : Na 9.05.

L'expérience ci-dessus montre que si l'on peut transformer quan-

titativement le citral pur dans la combinaison bisulfittique normale peu soluble; on ne peut pas, par contre, l'en régénérer quantitativement, quelles que soient les précautions avec lesquelles on opère. Qu'on décompose de suite par la soude ou successivement par le carbonate de sodium et la soude, la combinaison double en suspension dans de l'eau recouverte d'éther, on a toujours des pertes en citral qui varient généralement entre 10 et 15 0/0 et qui peuvent quelquefois même s'élever encore plus haut.

Le citral régénéré de la combinaison bisulfittique pure possède les propriétés suivantes :

Point d'ébullition sous 20 mm.....	117-120°
Densité à 16°,5.....	0,8917
— à 20°.....	0,889
Indice de réfraction n_D à 16°,5.....	1,48033

On a préparé avec ce citral un acide citryl- β -naphthocinchonique qui fondait d'abord à 197°, puis, après plusieurs cristallisations, à 199-200°. Le mélange de semicarbazones obtenu à partir du citral fondait directement à 135°. Grâce à de nombreuses cristallisations dans l'alcool méthylique, on a pu en isoler de petites quantités de la semicarbazone du citral, sous la forme de paillettes fusibles à 171°.

J'ai montré dans chacune de mes publications sur l'ionone que le citral régénéré de la combinaison bisulfittique normale peu soluble, se condensait avec l'acétone en solution alcaline pour donner naissance à de la pseudo-ionone et que celle-ci se transformait ensuite en ionone sous l'influence des acides. J'ai transformé également en pseudo-ionone et en ionone le citral régénéré fraîchement de la combinaison bisulfittique purifiée avec le plus grand soin, et j'ai préparé ensuite avec ces produits les deux modifications α et β de l'ionone. Pour gagner de la place, je renverrai les nombres obtenus dans la détermination des constantes physiques de ces corps à un autre mémoire dans lequel je les utiliserai comme termes de comparaison.

Les propriétés mentionnées ci-dessus à propos du citral provenant de la combinaison bisulfittique purifiée avec le plus grand soin, coïncident absolument avec celles que d'autres auteurs et moi nous avons plusieurs fois assignées au citral pur. Il en résulte que le citral étudié jusqu'ici était bien suffisamment purifié.

Le citral ne peut donc être régénéré absolument quantitativement à partir de la combinaison bisulfittique pure; ce seul fait permet de prévoir que cette combinaison double se transforme déjà

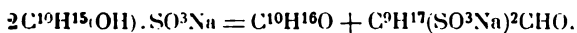
artiellement en un acide hydrosulfoné dérivé du citral, lorsqu'on le dissout dans l'eau.

Acide dihydrosulfonique stable, dérivé du citral



— M. F. W. Semmler et moi (1), nous avons montré qu'on peut effectuer quantitativement la transformation de la combinaison bisulfite normale du citral en un acide dihydrodisulfonique stable, qui n'est décomposé ni par les carbonates ni par les hydrates alcalins; il suffit pour cela de laisser pendant quelques heures, à une température qui ne doit pas être trop basse, la combinaison double en contact avec un excès d'une solution de bisulfite de sodium qui doit conserver constamment une réaction acide.

Dans le cas où l'on veut obtenir le sel de sodium de l'acide dihydrodisulfonique du citral dans un état de pureté parfaite, on surifie la combinaison bisulfite normale par des cristallisations dans l'alcool méthylique en présence d'un peu d'acide acétique, et l'on effectue la transformation de la façon suivante : la combinaison bisulfite est mise en suspension dans l'eau et distillée dans un courant de vapeur ou chauffée au réfrigérant ascendant en présence de chloroforme jusqu'à ce qu'elle soit complètement dissoute. Dans le premier cas, la moitié du citral renfermé dans la combinaison bisulfite normale, se trouve dans le liquide distillé; dans le second cas, elle reste dans le chloroforme, conformément à l'équation :



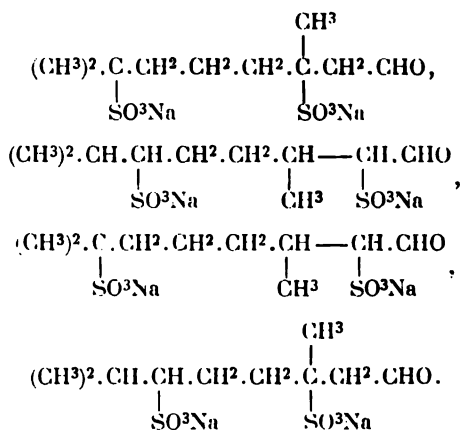
Dans cette opération, il se dégage une petite quantité d'acide sulfureux. D'autre part, il se forme une quantité correspondante d'un acide monohydrosulfonique dérivé du citral, $C^9H^{16}(SO^3Na)CHO$, qui sera décrit plus loin, et que la soude décompose avec mise en liberté de citral. Pour éliminer cet acide, on sursature la solution avec de la soude, et on épuise par l'éther pour enlever le citral qui a été ainsi mis en liberté. On fait ensuite passer dans la solution alcaline un courant de gaz carbonique de façon à saturer la soude libre, et l'on évapore autant que possible à siccité. La masse pâteuse déliquescante qui reste est épuisée à l'alcool pour éliminer le carbonate de sodium qui s'y trouve. On évapore la solution alcoolique, on épuise de nouveau par l'alcool, et on répète plusieurs fois la même opération. Finalement, la solution alcoolique concen-

(1) *D. ch. G.*, t. 26, p. 2710.

trée est précipitée par l'acétone ; on la débarrasse ainsi de petites quantités d'impuretés jaunâtres qui empêchent la solidification du résidu. La solution ainsi traitée est évaporée dans un dessiccateur : elle abandonne au bout de quelque temps un sel de sodium sec, coloré en jaune, qui est extraordinairement déliquescent ; il faut donc lorsqu'on veut l'analyser, le pulvériser rapidement et le sécher ensuite de nouveau dans le dessiccateur. Le dosage du sodium dans ce sel, montre que ce dernier possède la formule $C^9H^{17}(SO^3Na)^2.CHO$. Calculé pour $C^{10}H^{18}O.(SO^3Na)^2 : Na, 12.77$. — Trouvé : $Na, 12.49$.

La solution aqueuse du citral-dihydrodisulfonate de sodium stable fixe facilement la phénylhydrazine, un signe que ce sel renferme encore le groupement aldéhydique inaltéré. Cependant on n'a pas réussi jusqu'à présent à préparer à l'état de pureté la phénylhydrazone ou un autre dérivé aldéhydique du sel précédent.

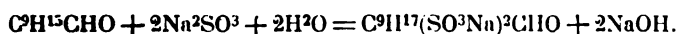
Ce citral-dihydrodisulfonate de sodium stable, qui n'est décomposé par les alcalis, ni à la température ordinaire, ni à 100° , renferme un groupement aldéhydique libre ; il doit donc être représenté par l'une des quatre formules suivantes :



On n'a pas établi jusqu'à présent quelle était celle de ces quatre formules qui représentait la constitution de la combinaison en question.

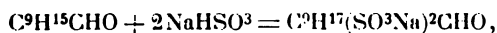
Acide citral dihydrodisulfonique instable $C^9H^{17}(SO^3Na)^2.CHO$. — Lorsqu'on agite une solution aqueuse de sulfite de sodium avec du citral, on obtient toujours un sel de sodium dont les solutions sont neutres, et qui correspond à un acide dihydrodisulfonique facilement soluble dans l'eau et instable, c'est-à-dire qu'un excès

l'alcali le dédouble en sulfite de sodium et en citral. Ce sel se forme toujours suivant l'équation :



Les solutions de sulfite de sodium ont une réaction légèrement alcaline sur la phthaléine. Toutefois il suffit de quelques gouttes d'un acide dilué (normal ou décinormal par exemple) pour faire disparaître la réaction alcaline due au sulfite de sodium, même lorsqu'on opère sur 300 ou 400 gr. de sel. On peut donc en ajoutant un acide titré, suivre exactement la production du sel $C^9H^{17}(SO^3Na)^2CHO$, qui prend naissance lorsqu'on agite du citral avec une solution de sulfite de sodium colorée par quelques gouttes de phthaléine. Comme un excès d'alcali décompose ce sel en régénérant le citral, la réaction du citral sur la solution de sulfite de sodium donnera rapidement lieu à un état d'équilibre, et on obtiendra une solution alcaline qui contiendra suivant sa teneur en alcali libre, une quantité limitée du sel précédent. Dans l'action du citral sur le sulfite de sodium, la formation du sel $C^9H^{17}(SO^3Na)^2CHO$ s'arrêtera si l'on ajoute un agent quelconque tel que l'acide acétique, ou sulfurique ou même un sel acide (par exemple du bisulfite ou du bicarbonate de sodium) en quantité suffisante pour fixer tout l'alcali mis en liberté.

On peut donc représenter la formation du sel $C^9H^{17}(SO^3Na)^2CHO$ par l'équation :



à condition de ne considérer que le point de départ et le terme final.

Or le citral s'unit au sulfite en présence d'eau en mettant de la soude en liberté ; celle-ci réagit de nouveau sur le bisulfite de sodium pour reformer du sulfite neutre ; on comprend donc comment une petite quantité de sulfite neutre contenu dans une solution de bisulfite, peut suffire à provoquer la fixation de 2 molécules de bisulfite de sodium sur les deux doubles liaisons du citral, même lorsqu'on se trouve en présence d'une grande quantité de cet aldéhyde ; on comprend également pourquoi la liqueur doit avoir en définitive une réaction alcaline, lorsque le bisulfite présent ne suffit pas à saturer toute la soude qui a été mise en liberté, ou quand il n'y a plus en fin de compte dans la solution que le sel neutre $C^9H^{17}SO^3Na^2CHO$ et le sulfite de sodium Na^2SO^3 , qui possède une réaction faiblement alcaline.

C'est aux réactions précédentes qu'est dû le phénomène observé d'abord par M. Dodge, à savoir la dissolution de la combinaison bisulfite normale du citral dans un excès de bisulfite, dissolution qui est accompagnée de la formation d'un sel décomposable par les alcalis en sulfite alcalin et en citral.

Dans la combinaison bisulfite normale peu soluble du citral les éléments du bisulfite de sodium NaHSO_3 ne peuvent être unis qu'au groupement aldéhydique; en effet, lorsqu'on fait agir la phénylhydrazine, la semicarbazide, etc., sur cette combinaison, il s'élimine du bisulfite NaHSO_3 , et l'on obtient facilement la phénylhydrazone ou la semicarbazone correspondante.

L'acide dihydrosulfonique instable dérivé du citral



résulterait ainsi que le montre cette formule, de la fixation de 2 molécules de bisulfite de sodium sur les deux liaisons éthyléniques du citral; en effet, l'acide dihydrosulfonique prend naissance dans une solution dont la réaction est maintenue constamment alcaline, tandis que la fixation du bisulfite NaHSO_3 , ne s'effectue sur le groupement aldéhydique du citral qu'en solution faiblement acide.

On peut démontrer directement que le citral-dihydrodisulfonate de sodium renferme un groupement aldéhydique inaltéré en transformant ce dernier sel dans la semicarbazone correspondante. Toutefois la purification et l'analyse de ce sel présentent de grandes difficultés, aussi je ne donne qu'avec réserve la formule ci-dessus à l'acide dihydrodisulfonique instable.

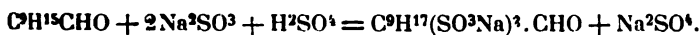
Il est à peine utile de dire qu'il faut choisir pour l'acide citral dihydrodisulfonique entre les quatre formules qui ont été développées à propos de l'acide dihydrodisulfonique stable; on n'a pas établi jusqu'à présent quelle est celle qui doit être employée.

Si l'on veut préparer le citral-dihydrodisulfonate de sodium instable à l'état complet de pureté, on procédera de la façon suivante.

On dissout 350 cc. de sulfite de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, dans un litre d'eau et l'on ajoute un peu de phthaléine de façon à obtenir une coloration rose; on agite ensuite cette solution avec 100 gr. de citral pur, en ayant soin d'ajouter peu à peu de l'acide sulfurique titré (à 20 0/0 environ), de façon à empêcher la réaction de devenir fortement alcaline.

Il faut veiller à ce que la solution soit toujours colorée en rose clair, c'est-à-dire qu'elle reste faiblement alcaline, sans cela on

obtiendrait une précipitation de la combinaison bisulfite normale qui se forme exclusivement en solution acide. Le citral se dissout totalement aussitôt qu'on a employé 64^{gr},4 d'acide sulfurique SO^4H^2 pour neutraliser, à condition d'employer du citral très pur et d'opérer avec les quantités prescrites ; à partir de ce moment, la liqueur neutralisée ne redevient plus alcaline après un certain temps. La réaction s'effectue donc exactement suivant l'équation :



Elle peut être utilisée pour établir un procédé de dosage du citral au moyen de l'acide sulfurique et du sulfite de sodium. Les impuretés qui accompagnent le citral ne se dissolvent pas avec ce dernier et on peut les éliminer facilement par un épuisement à l'éther.

Les produits de la réaction précédente consistant seulement en sulfate de sodium et en citral-dihydrodisulfonate de sodium instable ; il est facile d'isoler ce dernier. On évapore la solution aqueuse qui doit autant que possible être neutre, jusqu'à ce qu'on obtienne un résidu visqueux, puis l'on épuise ce dernier plusieurs fois avec de l'alcool méthylique bouillant. Dans ce traitement, le sulfate de sodium reste non dissous, mais il retient énergiquement de petites quantités de citral-dihydrodisulfonate de sodium, de sorte que la séparation quantitative des deux sels présente certaines difficultés. Il n'est cependant pas difficile de préparer une solution du produit dans l'alcool méthylique, qui soit absolument exempte de sulfate de sodium. En évaporant cette solution, on obtient le citral dihydrodisulfonate de sodium instable sous la forme de cristaux extrêmement déliquescents qui paraissent renfermer de l'eau de cristallisation. Si l'on continue quand même à évaporer la solution en remuant constamment, on obtient facilement un résidu cristallin, dur, qu'on peut pulvériser, et dont l'analyse a fourni les chiffres suivants : calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{17}(\text{SO}^3\text{Na})^2\text{CHO}$: Na, 12.77 ; S, 17.77 ; trouvé : Na, 12.79 ; S, 18.25.

Le rendement en citral-dihydrodisulfonate de sodium véritable est quantitatif si l'on tient compte de la petite quantité qui reste avec le sulfate de sodium.

La préparation de la semicarbazone correspondante s'effectue de la façon suivante : on traite une solution aqueuse de citral-dihydrodisulfonate de sodium par les quantités calculées de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, puis l'on évapore presque

à siccité. Le produit visqueux est placé dans le vide, et il perd rapidement les dernières traces d'eau qu'il renferme.

Le résidu séché et pulvérisé est épuisé par l'alcool qui laisse le chlorure de sodium formé non dissous. Dans la préparation de cette semicarbazone, il faut éviter d'employer un excès d'acétate de sodium, car ce dernier se dissoudrait également dans l'alcool.

La solution alcoolique est évaporée à sec, et épuisée par l'alcool; on répétera plusieurs fois cette dernière opération. On obtient par ce procédé une poudre blanche qui constitue la semicarbazone du citral-dihydrodisulfonate de sodium instable et qui a donné à l'analyse les chiffres suivants : calculé pour $C^9H^{17}(SO^3Na)^2CH=Az$. AzH.CO.AzH² : Na, 11.03; Az, 10.08. Trouvé : Na, 10.88; Az, 9.68.

Ce sel s'obtient difficilement à l'état de pureté. Si pendant l'évaporation, la solution devient tant soit peu alcaline, il se dépose du sulfite de sodium. Dans ce cas, si l'on analyse le résidu de l'évaporation après l'avoir purifié, on obtient des chiffres qui sont intermédiaires entre ceux qui correspondent à un dérivé monohydrosulfoné et un dérivé dihydrosulfoné de la semicarbazone du citral.

Si l'on traite la solution aqueuse du dihydrodisulfonate de sodium instable par un alcali on précipite du citral pur; je le démontrerai plus loin. En pareil cas, il est à recommander de saturer préalablement la solution aqueuse en l'agitant avec de l'éther, de la recouvrir de plus d'une couche d'éther, et de n'ajouter l'alcali que peu à peu et en agitant constamment, afin que le citral soit aussi peu en contact que possible avec l'alcali qui pourrait le résinifier.

Il n'est pas nécessaire d'isoler le citral-dihydrodisulfonate de sodium instable lorsqu'on veut simplement l'utiliser pour la purification du citral brut, on se contentera d'en préparer une solution en agitant le citral avec une solution aqueuse de sulfite de sodium à 20-25 0/0, additionnée de bicarbonate de sodium. On emploiera de préférence pour 1 molécule de citral, un peu plus de 2 molécules de sulfite de sodium, $Na^2SO^3 + 7H^2O$, et 2 molécules de bicarbonate de sodium. Après avoir agité la liqueur pendant 2 ou 3 heures, on l'épuise à l'éther pour enlever les impuretés, puis on l'additionne avec précaution d'alcali et on reprend immédiatement par l'éther le citral qui s'est déposé.

Le citral-hydrodisulfonate de sodium instable a pris naissance par suite de la fixation des éléments de 2 molécules de bisulfite de sodium $NaHSO^3$, sur les deux liaisons éthyléniques du citral. C'est pourquoi j'ai recherché soigneusement si l'on régénère réellement

du citral ou une autre aldéhyde isomérique à partir de ce sel, et si par conséquent, la fixation et l'élimination des éléments de 2 molécules de bisulfite de sodium s'effectue aux mêmes endroits de la molécule du citral.

Les expériences effectuées dans cette direction ont montré avec une certitude absolue que c'est le citral, et de plus du citral absolument pur qui est régénéré.

Exemples. — I. 100 gr. de citral ont été agités mécaniquement pendant 2 heures avec une dissolution de 350 gr. de sulfite de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ et 150 gr. de bicarbonate de sodium dans un litre d'eau. Le citral employé pour cette opération avait été purifié au moyen de la combinaison bisulfitique, mais il n'était plus tout à fait frais. Un épuisement à l'éther a fourni un résidu non combiné pesant 7 gr., et constitué par du citral résinifié et un peu de méthylheptène-one. La solution aqueuse additionnée de soude en excès a régénéré 90 gr. de citral; ce citral, purifié par un entraînement à la vapeur, distillait à 117-120° sous 20 mm.; sa densité à 20° était égale à 0,8894 et son indice de réfraction $n_D = 1,4881$. Traité par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium, il a fourni du premier jet un mélange de semicarbazones fusible à 35°; grâce à de nombreuses cristallisations, on a fini par en isoler le semicarbazone du citral sous forme de paillettes fusibles à 171°. Enfin, la réaction de Doebner a donné de l'acide citryl- β -naphthocinchonique qui fondait d'abord à 197°, puis après plusieurs cristallisations à 199-200°.

II. Un deuxième essai a été fait avec du citral fraîchement préparé et purifié au moyen de la combinaison bisulfitique normale. 100 gr. de ce citral ont été traités par une dissolution de 175 gr. de sulfite de sodium et 62 gr.,5 de bicarbonate de sodium dans 500 gr. d'eau; on a obtenu ainsi un résidu non aldéhydique pesant 0 gr.,3, et après décomposition par la soude, 48 gr. de citral sur lesquels on a isolé 45 gr. de produit bouillant d'une façon constante à 112-113° sous 14 mm. et 3 gr. de produit passent à 108-112° sous la même pression.

Le citral régénéré a été soumis à la réaction de Doebner: il a fourni de l'acide citryl- β -naphthocinchonique fondant à 197° et après recristallisation à 199-200°; le même citral a été transformé en un mélange de semicarbazones fondant à 135°, duquel on a isolé le semicarbazone du citral cristallisé en paillettes fusibles à 171°.

Les exemples qui viennent d'être cités montrent qu'on peut transformer quantitativement le citral pur dans le citral-dihydrosul-

fonate de sodium instable, et qu'on peut également le régénérer presque quantitativement à partir de ce sel, avec un rendement égal à 90-95 0/0 de la théorie. Sous ce rapport, la purification du citral qui vient d'être décrite présente donc un avantage sur le procédé qui consiste à employer la combinaison bisulfite normale peu soluble; en effet, on peut bien transformer quantitativement le citral dans cette combinaison normale, mais on ne le régénère qu'à condition de perdre au moins 10-15 0/0 de la quantité théorique.

Ces pertes qui sont faibles dans un cas, beaucoup plus fortes dans l'autre, sont toujours dues à la formation du citral-dihydrodisulfonate de sodium stable qui a été décrit plus haut.

Désirant montrer que le citral régénéré de la combinaison bisulfite normale est absolument identique à celui qui provient du citral-dihydrodisulfonate de sodium instable de l'autre, je rappellerai ci-dessous leurs propriétés.

Le citral I provient de la combinaison bisulfite normale et le citral II du dihydrodisulfonate de sodium instable.

	Point d'ébullition sous 20 mm.	Densité à 20°.	Indice de réfraction.
Citral I	117-120°	0,8890	1,48033
Citral II	117-120	0,8894	1,4841

	Point de fusion de l'acide citryl- β -naphthocinchoninique.		Point de fusion des semicarbazones.	
	brut.	recristallisé.	Mélange brut.	Cristallisé en paillettes
Citral I	197°	199-200°	135°	171°
Citral II	197	199-200	135	171

Les constantes du tableau précédent ont été déterminées par le même expérimentateur et avec les mêmes appareils. On voit qu'elles concordent rigoureusement.

J'ai voulu malgré cela montrer particulièrement que l'aldéhyde régénérée du citral-dihydrodisulfonate de sodium possédait les doubles liaisons à la même place que dans la molécule du citral; cet effet, je l'ai dédoublée en méthylheptène-one et en aldéhyde acétique par le procédé de M. A. Verley [*Bull. Soc. Chim.* (3) t. 17, p. 175], et en acétone, en acide lévulique et en acide oxalique d'après la méthode de MM. Tiemann et Semmler (*D. ch. G.* t. 28, p. 2126). La méthylheptène-one ainsi obtenue, a été caractérisée par la semicarbazone fusible à 135-136°; l'acétone résultant de l'oxydation a été transformée dans la β -bromophénylhydrazol fusible à 108°. Les rendements obtenus en produit d'oxydation

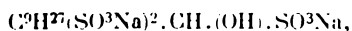
blement ont été absolument les mêmes que lorsqu'on a le citral pur.

Le citral régénéré du citral-dihydrodisulfonate de sodium a été transformé en pseudo-ionone et celle-ci en ionone et vice versa. Le citral provenant de la combinaison bisulfite et du citral-dihydrodisulfonate de sodium, fournissent les mêmes produits ; j'indiquerai les propriétés de l'un dans un prochain mémoire qui sera consacré à une étude spéciale.

Le citral des deux citrals purifiés par des moyens différents, a été démontrée par tous les moyens que nous avons actuellement à disposition dans le domaine chimique.

La solution aqueuse du citral-dihydrodisulfonate de sodium insoluble, est additionnée d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique, d'acide acétique, sans qu'il y ait mise en liberté de citral. Le citral-dihydrodisulfonique qui est si facilement décomposé par les alcalis, est donc relativement stable vis-à-vis des acides, si l'on prolonge cette action des acides, l'acide citral-sulfonique instable est transformé dans l'acide stable citral-sulfonique ; cette isomérisation se produit rapidement dans les acides minéraux, chlorhydrique et sulfurique par exemple, ainsi qu'avec des acides organiques comme l'acide acétique. On peut facilement se rendre compte de cette isomérisation en agitant par un alcali la solution préalablement acidulée. Si l'isomérisation est complète, il n'y a plus de précipitation de citral ; si elle n'est pas encore totale, l'alcali produit une séparation plus considérable de citral.

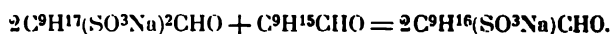
La combinaison bisulfite normale du citral se dissout aussi dans l'eau et dans les mêmes conditions que le citral dans une solution de sulfite de sodium. Comme l'élimination du groupement citral part du radical aldéhydrique du citral, s'effectue lorsque celui-ci possède une réaction faiblement alcaline, et que cette réaction alcaline est nécessaire pour que le groupement NaHSO_3 s'attache sur les liaisons éthyléniques du citral, il est impossible par ce procédé la combinaison



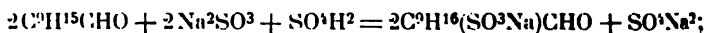
me 3 fois le radical SO_3Na . Ce dernier sel existe dans la solution aqueuse du citral dihydrodisulfonate de sodium stable qu'on a additionnée d'un léger excès de bisulfite. On n'a toutefois pas réussi jusqu'à présent à l'isoler à l'état pur.

Ce qui est très remarquable, c'est la facilité avec laquelle on peut enlever une molécule de bisulfite de sodium, même dans le cas du citral-dihydrodisulfonate de sodium instable.

Citral-hydrosulfonate de sodium. $C^9H^{16}(SO^3Na).CHO$. — Lorsqu'on agite une solution aqueuse du sel précédent avec du citral, le premier se décompose en donnant du citral-hydrosulfonate de sodium instable. Il faut reconnaître toutefois que la solution aqueuse du citral-dihydrodisulfonate de sodium instable ne s'unit qu'au $\frac{2}{3}$ de la quantité de citral indiquée par l'équation :



On a essayé également de préparer le citral-hydrosulfonate de sodium en faisant réagir des quantités équivalentes de citral, de sulfite de sodium et d'acide sulfurique, conformément à l'équation :

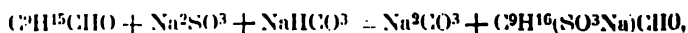


Mais, même dans ce cas, et en opérant en solution faiblement alcaline, on n'a pas pu dissoudre la quantité totale de citral exigée par l'équation précédente. Il se forme toujours dans les conditions indiquées, en plus du citral-hydrosulfonate de sodium, une certaine quantité de l'acide citral-dihydrodisulfonique instable et peut-être aussi de l'acide stable.

Le citral-hydrosulfonate de sodium est encore plus soluble dans l'alcool méthylique que les sels disulfoniques. En épuisant méthodiquement par l'alcool méthylique, le résidu de l'évaporation, et en évaporant la solution méthylique par petites portions et avec beaucoup de précautions, on a réussi aussi à isoler ce sel à l'état solide et à l'analyser. Calculé pour $C^9H^{16}(SO^3Na)CHO : Na$, 8.98 — trouvé : Na , 9.20.

La solution aqueuse du citral-hydrosulfonate de sodium, laisse déposer du citral lorsqu'on la traite par un alcali. Ce sel est donc également instable, du moins dans le sens qui a été donné à ce mot. En solution acide, l'acide citral-hydrosulfonique est moins altérable. On n'a pas établi si dans cette réaction, il se transforme en un acide monosulfonique stable vis à vis des alcalis ou s'il se décompose d'une autre façon.

La formation du citral-hydrosulfonate de sodium m'a amené à rechercher si, lorsqu'on agite un 1 molécule de citral avec 1 molécule de sulfite de sodium et 1 molécule de bicarbonate de sodium, le citral se transforme en citral-hydrosulfonate de sodium suivant l'équation :



et si on pouvait le purifier par ce moyen. Cependant, lorsqu'on a fait cette expérience, 90/100 du citral pur mis en réaction ne se sont pas dissous dans la liqueur aqueuse; c'est là une preuve que même dans ce cas il s'est formé un acide disulfonique à côté de l'acide monosulfonique. Quant aux 91 0/100 de citral combiné, on a pu en récupérer environ 85 0/100 en traitant la solution aqueuse par la soude.

Il faut encore ajouter que lorsqu'on a évaporé le citral-dihydrodisulfonate de sodium jusqu'à ce qu'il ait perdu son eau de cristallisation, ce sel n'a plus la propriété de s'unir à de nouvelles quantités de citral; bien que les alcalis précipitent encore du citral dans la solution aqueuse du sel, ce dernier ne peut plus être transformé d'une façon appréciable.

La solution aqueuse du citral-dihydrodisulfonate de sodium et du citral-hydrosulfonate de sodium laisse également déposer du citral lorsqu'on la chauffe avec du carbonate de sodium. Cependant on ne peut baser sur cette réaction aucun procédé pratique de purification du citral, car ce dernier est décomposé par le carbonate de sodium à chaud.

Enfin, quant à la constitution de l'acide citral-hydrosulfonique, nous n'avons à l'heure actuelle aucune base qui permette de déterminer la place que le radical sulfoné occupe dans la molécule. La formation de ce corps en solution alcaline, et la différence qu'il présente avec la combinaison bisulfite du citral, permettent seulement de conclure qu'il renferme encore un groupement aldéhydique libre et qu'il doit être représenté par la formule $\text{CH}_3(\text{SO}_3\text{Na})\text{CHO}$. Dans l'aldéhyde cinnamique et dans le citral, le résidu aldéhydique CHO est attaché à un carbone doublement

lié. Or, le citronellal $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CHO}$ se

transforme très facilement sous l'action simultanée du sulfite et du bisulfite de sodium en un acide hydrosulfonique non décomposable par le carbonate de sodium ou la soude; il résulte de là que ce n'est pas la présence du groupement $\text{C}=\text{CH}.\text{CHO}$ qui est la condition nécessaire pour que les éléments du bisulfite de sodium puissent se fixer sur la liaison éthylénique d'une aldéhyde non saturée.

On connaît donc actuellement, sans compter la combinaison disulfite normale, trois acides hydrosulfoniques dérivés du citral: 1° l'acide dihydrodisulfonique stable; 2° l'acide dihydrodisulfonique instable; 3° l'acide hydromonosulfonique instable.

J'ai indiqué plus haut les quatre formules de constitu peuvent être attribuées aux acides dihydrodisulfoniques du citral. L'idée vient de suite d'attribuer la différence de propriétés chimiques des acides dihydrodisulfoniques stables à la différence de structure des deux combinaisons. L'effet possible que l'alcali enlève plus facilement le groupement SO^3NaH en donnant du sulfite de sodium et du citral, dans lequel le groupement sulfoné de l'aldéhyde est fixé au carbone que dans celui où ce groupement est rattaché au carbone. Aucune observation n'a été faite jusqu'ici, que je sache, pour mettre de décider si et quand l'une ou l'autre de ces éventualités se présente.

Outre les sels de sodium, nous avons préparé également de potassium des acides hydrosulfoniques qui viennent d'être décrits. Mais il n'y a aucun avantage à employer le bisulfite de potassium à la place du sulfite et du bisulfite de sodium ; car les sels de potassium sont beaucoup plus solubles que ceux de sodium ; on est donc plus facilement sujet à des pertes du produit lorsqu'on les emploie.

N° 38. — Extraction et synthèse du principe odorant du fleur de jasmin ; par M. Albert VERLEY.

Depuis quelques années, on a fait de nombreuses tentatives pour extraire l'huile essentielle qui constitue le principe odorant du fleur de jasmin. Si l'on distille le jasmin avec la vapeur d'eau, qu'on repasse l'eau distillée sur de nouvelles fleurs, même un grand nombre de fois, on n'arrive pas à séparer d'huile essentielle. Cela tient à ce que le parfum n'existe qu'en petite quantité dans la plante, et qu'en outre, comme je le montrerai plus tard, il est détruit complètement par ébullition prolongée avec une eau fortement acidulée.

Cependant, MM. Chardin et Massignon ont signalé ce fait : distillant avec une très petite quantité d'eau de la pomme de jasmin saturée par enfleurage, ils ont obtenu un distillat qui, de sel et épuisé par l'éther, laisse comme résidu une très petite quantité d'huile essentielle.

Ils n'ont pas poussé plus loin leurs investigations, et d'ailleurs l'odeur du produit qu'ils ont obtenu était sensiblement différente.

Grâce à l'initiative de MM. Bush et C^e, parfumeurs à Le Havre possédant une usine dans le midi de la France, je suis parvenu à procurer un extrait dans un état de pureté suffisant pour

mettre de faire des recherches, qui m'ont amené à isoler le principe odorant.

Dans ce but, il a été préparé tout d'abord par enfleurage une **pommade absolument saturée de parfum**. Chacun connaît la méthode qu'on appelle enfleurage à froid et qu'on utilise pour obtenir les odeurs délicates comme celles du jasmin.

La graisse est étendue sur les deux faces de glaces de verre enchâssées dans des cadres de bois. Ces cadres sont empilés les uns au-dessus des autres et, entre chaque intervalle laissé par deux glaces consécutives, on introduit des fleurs fraîches cueillies avant la rosée du matin (cette précaution est indispensable pour éviter l'humidité qui altérerait la fleur pendant l'opération).

Les fleurs se trouvent donc enfermées dans de petites chambres entièrement tapissées de graisse et exhalent leur parfum, qui est absorbé par la pommade. Chaque matin, on renouvelle les fleurs qui sont fanées et cette opération est répétée un très grand nombre de fois.

La pommade au jasmin obtenue de la sorte a été battue avec l'huile de vaseline, qui se charge de l'essence et laisse le corps gras. Ensuite, cette huile de vaseline a été épuisée par l'acétone et cet extrait acétonique, évaporé dans le vide, a laissé un résidu coloré en rouge clair, sous forme d'une huile assez fluide et possédant avec une intensité extraordinaire l'odeur caractéristique du jasmin.

Les rendements sont faibles et je n'ai pu disposer que de 40 gr. de cet extrait. 35 gr. ont été soumis à la distillation dans le vide. J'ai obtenu 19 gr. à la première distillation passant entre 70 et 180° sous 15 mm. Il est resté 14 gr. en résines.

Ces 19 gr., soigneusement fractionnés sous la pression de 12 mm., ont fourni au troisième tour : 70 à 100°, 2 gr. ; 100 à 101°, 11 gr. ; 101 à 110°, 3 gr. ; 110 à 180°, 2 gr.

La portion de 100 à 101° se présente sous forme d'un liquide légèrement coloré en jaune, très fluide et d'une odeur de jasmin d'une puissance incomparable. Densité = 1,1292 à 0°.

L'analyse a donné les nombres suivants : (I) C, 72.42 ; H, 7.45 — (II) C, 72.57 ; H, 7.46 — calculé pour $C^9H^{10}O^2$: C, 72.00 ; H, 6.66, qui correspondent à peu près à la formule $C^9H^{10}O^2$.

L'excédent de carbone et d'hydrogène vient probablement de ce que la substance analysée n'est pas pure, mais est un mélange du corps $C^9H^{10}O^2$ avec un corps terpénique tel que le linalool ou un de ses éthers bouillant également à 101° sous 12 mm. Les nombres

trouvés cadreraient très bien avec ceux fournis par $C^9H^{10}O^3$, plus 10 0/0 de linalool. Dans ce cas, le carbone serait un peu faible et l'hydrogène un peu fort, comme il arrive généralement dans le calcul d'une combustion.

Afin de déterminer sa constitution, j'ai fait les expériences suivantes :

Tout d'abord, j'ai constaté que ce corps n'était susceptible de fixer qu'une très petite quantité de brome, environ $1/20^e$ de molécule. Ce fait provient certainement du mélange de la substance principale $C^9H^{10}O^3$ avec une petite quantité d'autres corps pouvant fixer du brome et bouillant à la même température.

La potasse à froid ne donne rien.

Ce corps n'offre pas les propriétés d'une aldéhyde, car il ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal.

Ce n'est pas non plus une acétone, car il ne se combine pas à l'hydroxylamine.

L'oxydation chromique donne une réaction très nette qui a permis de constater la présence du noyau benzénique dans la molécule :

3 gr. de portion passant de 100 à 101^e ont été chauffés au réfrigérant ascendant avec 10 gr. d'acide chromique dans 300 gr. d'eau, jusqu'à disparition totale de l'odeur du jasmin. Pendant le cours de l'oxydation, on perçoit nettement l'odeur de l'aldéhyde formique et il reste, lorsque l'oxydation est terminée, une odeur très prononcée d'amandes amères.

On épuise à l'éther; le résidu de l'épuisement est dissous dans une petite quantité d'eau chaude, filtré, et par refroidissement il se dépose des cristaux nacrés qui fondent à 121^e .

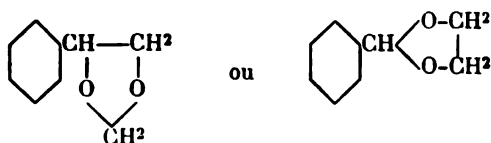
L'analyse et les propriétés de ces cristaux conduisent à la formule de l'acide benzoïque.

Le principe odorant du jasmin, que j'appelle jasmal, contient donc trois doubles liaisons sous forme de noyau benzénique, et c'est ce qui explique pourquoi il ne fixe pas de brome.

Ce qui m'a frappé ensuite, c'est de constater qu'une substance aromatique contenant deux atomes d'oxygène dans sa molécule possède un point d'ébullition aussi peu élevé, et j'ai tout d'abord imaginé que l'oxygène était sous la forme d'éther.

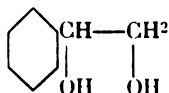
L'acétate de benzyle, par exemple, répond exactement à la même formule brute que le jasmal et passe dans les mêmes limites de température; cependant je ne me suis pas arrêté à cette hypothèse, parce que le jasmal possède une densité beaucoup plus élevée que

les corps de cette classe, et il m'est venu à l'idée qu'il pouvait posséder l'une des deux constitutions suivantes :



qui en feraient l'acétal méthylénique du phénylglycol ou l'acétal benzilidénique du glycol, ces deux acétals devant fournir de l'aldéhyde et de l'acide benzoïque par oxydation. Afin de trancher la question, j'ai fait bouillir au réfrigérant ascendant 2 gr. de jasmal avec 100 gr. d'eau contenant 1 gr. d'acide oxalique. Au bout de quelques heures, l'odeur du jasmal a disparu et l'huile est devenue soluble. On neutralise par la craie, on filtre la solution et on évapore à siccité.

Le résidu de l'évaporation, cristallisé dans le benzène, a laissé déposer des lamelles d'aspect gras, fondant à 63°. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et décomposés par l'acide sulfurique à 50,0; ils donnent l'odeur caractéristique de jacinthe, particulière à l'aldéhyde phénylacétique; ils présentent, par conséquent, les propriétés de l'alcool styrolénique



Je n'ai pas eu assez de substance pour en faire l'analyse, mais la synthèse du jasmal et de ses homologues, que j'ai obtenue ensuite, m'a permis de confirmer ces prévisions d'une manière complète.

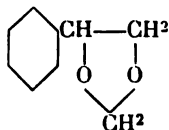
Synthèse du principe odorant du jasmal.

On ne connaît pas jusqu'ici d'acétals de glycols aromatiques. Les seuls acétals méthyléniques de glycol connus ont été décrits par Trillat et Cambier (*Bull. Soc. chim.*, 1894, p. 752), qui ont préparé l'acétal méthylénique du glycol et celui du propylglycol, en faisant agir le trioxyméthylène sur l'un de ces deux glycols en présence d'une trace de chlorure ferrique.

Pour préparer l'acétal méthylénique du phénylglycol, ou jasmal méthylique, j'ai opéré de la manière suivante : on chauffe au bain-

marie 50 gr. de phénylglycol, 300 gr. d'eau, 125 gr. d'acide sulfurique et 100 gr. d'aldéhyde formique.

Après un temps très court, il se forme une huile surnageante légère. On enlève et on recueille cette huile dans l'éther, puis on la rectifie dans le vide. Elle bout à 101° sous la pression de 12 mm. et à 218° à la pression ordinaire. Densité à $0^{\circ} = 1,1334$. $N_d = 1,519$. L'analyse a donné : C, 71.86 ; H, 6.96 ; O, 21.24 — Théorie pour C, 72.00 ; H, 6.66 ; O, 21.34.



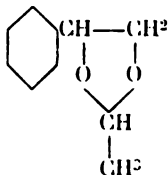
A l'état de pureté, ce corps possède l'odeur caractéristique du jasmin. Il a toutes les propriétés du jasmin naturel, en particulier, il est détruit par ébullition avec l'eau acidulée en régénérant le phénylglycol et l'aldéhyde méthylrique, mais il est très stable en présence de l'eau à froid et en présence de l'alcool.

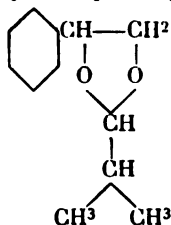
J'ai constaté que l'on peut très facilement substituer à l'aldéhyde formique une autre aldéhyde grasse homologue, et que dans ce cas la réaction est encore plus facile et plus nette que dans le cas du jasmin méthylrique.

Acétal éthylidénique du phénylglycol.

L'acétal éthylidénique du phénylglycol se prépare en mélangeant 50 gr. de phénylglycol, 360 gr. d'eau, 100 gr. d'acide sulfurique, puis on ajoute 40 gr. d'aldéhyde ordinaire.

Il se forme aussitôt et à froid une huile. La réaction se termine en chauffant quelques minutes au bain-marie. On reprend l'huile par l'éther et on soumet le produit à la distillation dans le vide. Ce corps bout à 103° sous la pression de 12 mm. et à 222° à la pression ordinaire. Densité à $0^{\circ} = 1,062$. Son odeur est celle du jasmin, mais rappelle davantage celle de la rose. Calculé pour C, 73.17 ; H, 7.31 — trouvé : C, 73.05 ; H, 7.45.



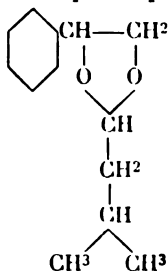
Acétal isobutylidénique du phénylglycol.

Dans un mélange de 350 gr. d'eau et 100 gr. d'acide sulfurique, on introduit 50 gr. de phénylglycol pulvérisé, puis on verse par petites portions 35 gr. d'aldéhyde isobutylique en agitant.

Le phénylglycol se dissout instantanément et il se sépare aussitôt une huile qui surnage. On laisse en contact quelques minutes à froid, puis on recueille la couche qu'on distille. Le rendement est théorique.

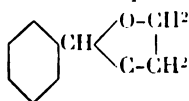
Le jasmal isobutylique bout à 126° sous 15 mm. Densité à 15° = 1,0275.

Analyse. — Calculé pour $C^{12}H^{18}O^2$: C, 75.00; H, 8.33 — trouvé: C, 74.98; H, 8.24.

Acétal amyliidénique du phénylglycol.

Préparé exactement comme le jasmal isobutylique, il bout à 148° sous 28 mm. Densité à 18° = 1,0188. Son odeur rappelle celle du jasmin et de la pêche.

Analyse. — Calculé pour $C^{13}H^{18}O^2$: C, 75.72; H, 8.73 — trouvé: C, 75.35; H, 8.77.

Acétal benzilidénique du glycol.

Il m'a paru intéressant de tenter la synthèse de l'acétal benzili-

dénique du glycol, dont la formule de constitution est assez voisine de celle du jasmin.

Je me suis servi pour cela de la méthode publiée par Emile Fischer pour l'obtention des acétals d'aldéhydes aromatiques (*Ber.*, t. 30, p. 3057).

20 gr. d'aldéhyde benzoïque sont chauffés pendant 20 heures en présence de 100 gr. de glycol et de 2 gr. d'acide chlorhydrique.

Au bout de ce temps, on précipite par l'eau, on élimine l'aldéhyde benzoïque en excès par l'hydroxylamine et la soude, et le résidu est distillé dans le vide.

J'ai obtenu de la sorte 1 gr. d'une substance bouillant à 140° d'une odeur indistincte, rappelant un peu celle de l'aldéhyde benzoïque et qui présente la composition de l'acétal cherché.

(Travail fait au laboratoire de la Société anglo-française des parfums, à Courbevoie.)

N° 39. — Triacétylmorphine et oxydation de la morphine; par M. H. CAUSSE.

La morphine a pour formule $C^{17}H^{19}AzO^3$, et contient trois atomes d'oxygène. MM. Beckett et Wright d'abord, M. Hesse ensuite, ont obtenu, par l'action des chlorures ou des anhydrides d'acides, des dérivés bisubstitués; d'où l'on a déduit que sur les trois atomes d'oxygène deux sont à l'état d'hydroxyles; en outre, d'après les recherches de Grimaux, les deux hydroxyles sont différents, l'un phénolique, l'autre alcoolique, probablement secondaire. Les tentatives faites pour obtenir des dérivés trisubstitués étant restées sans résultat, la nature du troisième atome d'oxygène est incisée. M. Knorr l'envisage comme indifférente et servant de liaison, ainsi qu'il arrive dans les oxazines, où l'atome d'oxygène en position ortho, par rapport à l'azote en para, relie deux groupes CH^2 ; pour M. Vis, l'oxygène ferait partie d'un groupement étheré.

Je me propose de montrer que la morphine contient le troisième atome d'oxygène sous forme de carbonyle CO, et qu'elle est susceptible de donner un dérivé triacétylé.

Triacétylmorphine $C^{17}H^{17}Az(C^2H^3O^2)^3.H^2O$. — On dissout 10 gr. de morphine dans 150 gr. d'anhydride acétique, on ajoute 10 gr. d'acétate de sodium sec et fondu, 10 gr. de poudre de zinc; on chauffe à l'ébullition au réfrigérant à reflux jusqu'à dissolution complète du suc, ce qui demande huit à neuf heures; on laisse refroidir complètement; il se forme une cristallisation abondante,

imposée d'acétates de zinc et de sodium, retenant tout le liquide ; on la délaye dans l'anhydride acétique, on essore. Le filtratum est stillé jusqu'à consistance sirupeuse ; le résidu est, après refroidissement, dissous dans 500 cc. d'eau distillée, laissé en contact plusieurs heures, décoloré au noir, filtré et versé dans l'ammoniaque étendue ; il se sépare un précipité blanc cristallisé, qui est lavé à l'eau distillée, puis séparé et séché. Pour le purifier, on le dissout dans dix fois son poids d'alcool méthylique anhydre bouillant ; par le refroidissement, il se dépose des cristaux tabulaires incolores de triacétylmorphine.

Propriétés. — La morphine triacétylée cristallise avec une molécule d'eau, qu'elle perd à 115° ; à l'état hydraté, elle est fusible à 155°, anhydre à 158°. Le dérivé monacétylé α fond à 187° (Beilschneim) et le diacétylé à 170-172° (Böyer), 169° (Hesse) ; ses solutions alcooliques dévient à gauche, et le pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = -180^\circ$. La triacétylmorphine est insoluble dans l'eau, dans les alcalis caustiques ou carbonatés à froid, soluble dans l'alcool méthylique ou éthylique. Le perchlorure de fer, l'acide sélénieux et l'acide azotique ne donnent aucune coloration.

Composition. — L'analyse de la triacétylmorphine hydratée nous a donné : C, 64.3, 64.2 ; H, 7.0 — calculé pour la formule $C^{24}H^{27}AzO^6.H^2O$: C, 64.0 ; H, 6.7.

Détermination des acétyles. — Elle a été faite en saponifiant le dérivé triacétylé, soit par la potasse alcoolique à $+100^\circ$ en tube scellé, soit par l'eau de baryte additionnée de son volume d'alcool ; dans le premier cas nous avons obtenu 6^{cc},4, dans le second 7 cc. de soude normale, soit en moyenne 6^{cc},7 pour 1 gr. de produit, ce qui correspond à 0,402 d'acide acétique ; la théorie indique 0,417 ; enfin, la détermination cryoscopique, observée comparative-ment avec la morphine, conduit au nombre 120 ; la théorie donne 112.

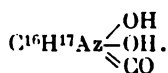
La formation de triacétylmorphine peut être interprétée comme il suit : sous l'influence de l'hydrogène naissant dû à la réaction du zinc sur l'acide acétique formé, le carbonyle CO se transforme en CHO^H, qui est alors éthérifié par l'anhydride acétique.

La triacétylmorphine donne des sels très solubles et difficiles à obtenir en cristaux nets ; cependant l'oxalate est en houppes soyeuses et solubles ; on l'obtient en dissolvant la morphine triacétylée dans une solution aqueuse concentrée d'acide oxalique évaporant presque à siccité et abandonnant le tout dans la cloche à acide sulfurique.

Oxydation de la morphine par l'acide iodique. — L'existence d'un dérivé triacétylé obtenu dans les circonstances précédentes rendrait probable la présence d'un groupe CO; nous avons cherché à le mettre en évidence en oxydant la morphine avec l'acide iodique.

On dissout 10 gr. de morphine dans 50 cc. d'acide acétique, on étend à un litre avec de l'eau distillée; la solution est versée dans un ballon fermé par un bouchon à trois trous : l'un reçoit un tube qui amène de l'oxygène pur; le second, un tube à brome; le troisième est relié à un flacon contenant une solution concentrée d'iode de potassium, suivi de deux autres flacons remplis d'eau de baryte. On porte à l'ébullition, on fait arriver l'oxygène; lorsque les gaz sortant de l'appareil ne troublent plus l'eau de baryte, on introduit à l'aide du tube à brome, et par petites portions, une solution d'acide iodique au 1/5°; de l'iode distille, l'eau de baryte dépose du carbonate, et quand les vapeurs d'iode cessent d'apparaître, on met fin à l'opération.

Le carbonate de baryte formé est séparé, lavé et titré acidimétriquement; nous avons trouvé HCl normal neutralisé 6^{cc},7, soit 0,1474 de CO². La théorie pour la réaction C¹⁷H¹⁹AzO³-CO² donne 0,145, ou une molécule d'acide carbonique pour une molécule de morphine. Des faits précédents, nous pensons, d'une part, pouvoir conclure que la morphine contient le troisième atome d'oxygène sous forme de CO et, d'autre part, exprimer nos connaissances sur la nature des trois atomes d'oxygène contenus dans la molécule de la morphine par la formule suivante :



Il reste à établir les rapports de CO avec les autres parties de la molécule; ce côté de la question fera l'objet d'une communication ultérieure.

N° 40. — Sur l'anabsinthine; par MM. ADRIAN et A. TRILLAT.

Dans une note précédente, nous avons signalé l'existence d'un nouveau produit cristallisé en aiguilles jaunes que nous avons retiré de la plante de la grande absinthe, *artemisia absinthum*.

Ce travail nous a conduit à examiner de plus près la question de l'absinthine elle-même. En effet, le mode de traitement que nous

ons suivi pour son obtention nous a donné un principe cristallin en aiguilles blanches, ne possédant pas la composition chimique de l'absinthine décrite par les auteurs et en différant surtout par un écart considérable dans le point de fusion.

L'hypothèse d'après laquelle le produit décrit sous le nom d'absinthine par les auteurs qui s'en sont récemment occupés, tels que Enger et Bourcet, serait identique au nôtre, est peu admissible, puisque ces chimistes, chacun de leur côté, ont trouvé la même composition centésimale et le même point de fusion dans des essais faits séparément. Un pareil résultat tend aussi à faire écarter la supposition d'une imperfection dans le courant de la purification du produit. Quoi qu'il en soit, nous avons désigné sous le nom d'*anabsinthine* le produit qui nous a été fourni par le mode de traitement que nous décrirons plus loin.

Nous allons d'abord indiquer brièvement les principales méthodes décrites pour l'obtention de l'absinthine : la lecture de notre procédé en fera ressortir la différence.

Ces méthodes se rapprochent plus ou moins de celle décrite par Lück (1) et qui peut se résumer en six opérations : 1° digestion de l'absinthe dans l'alcool et évaporation ; 2° addition d'éther à cet extrait ; 3° traitement du résidu visqueux par de l'eau distillée et un peu d'ammoniaque jusqu'à dissolution partielle ; 4° séparation par la filtration du précipité pulvérulent et lavage avec de l'acide chlorhydrique dilué ; 5° dissolution de ce précipité dans de l'alcool et précipitation par l'acétate de plomb ; 6° séparation du plomb par un courant d'hydrogène sulfuré.

Dapnesnel a décrit une méthode de préparation de l'absinthine se rapprochant beaucoup de la précédente.

Les procédés donnés par Leonardi (2), Carventon (3), Mein (4), Kromayer (5) ont beaucoup de points communs avec cette même méthode.

Enfin, récemment, Bourcet, dans le *Bulletin* du mois de juin 1898, a indiqué un mode de traitement de la plante de l'absinthe, qui lui a fourni une absinthine identique à celle de Senger (6).

Ce qu'il importe de retenir dans la description de ce procédé, c'est son point de départ essentiellement différent du nôtre : les

1 *Arch. d. Pharm.*, II R., t. 108, p. 129.

2 *Brandès Archiv.*, t. 28, p. 211.

3 *Ibid.*, t. 29, p. 167.

4 *Lieb. Ann. Ch.*, t. 8, p. 61.

5 *Arch. d. Pharm.*, II R., t. 108, p. 129.

6 *Arch. d. Pharm.*, t. 230, p. 96.

feuilles d'absinthe sont épuisées par l'éther. Il en est de même procédé décrit par Lück qui, dans une des phases du traitement, emploie l'éther comme véhicule. Or, comme nous allons le voir, notre produit est presque insoluble dans l'éther, tandis que l'alcool le dissout; notre traitement a pour base l'extrait alcoolique de la plante.

Procédé suivi pour obtenir l'anabsinthine (point de fusion 260°) et le principe cristallisé en aiguilles jaunes (point de fusion 165°).

1° *Anabsinthine.* — La poudre d'absinthe est épuisée par dépotement avec de l'alcool à 85°, jusqu'à cessation d'amertume; l'alcool est distillé et l'extrait, bien privé d'alcool, est dissous dans le chloroforme. On filtre et on distille le chloroforme.

On obtient un nouvel extrait qui est repris par de l'alcool à 85° à chaud; on additionne la solution d'acétate de plomb pour précipiter les matières organiques étrangères. Quand il ne se forme plus de précipité, on refroidit, on filtre et on ajoute de l'acide tartrique pour enlever l'excès de plomb. Après séparation du tartrate de plomb, l'alcool est distillé.

L'extrait alcoolique que l'on obtient est évaporé complètement; on ajoute de l'eau distillée pour enlever l'acidité, on décante l'eau et on déshydrate complètement l'extrait par la chaleur.

Cet extrait est additionné de son poids de benzène pur, chauffé pour en obtenir une dissolution. Par refroidissement, il se forme, après quelques heures, une bouillie cristalline qui est décantée et lavée avec du benzène froid. Les cristaux sont enfin séchés par cristallisation dans l'alcool bouillant additionné d'un peu d'eau distillée, une fois la solution faite.

2° *Principe cristallisé en aiguilles jaunes.* — Après séparation de l'anabsinthine, on distille la liqueur pour en retirer le benzène. L'extrait qui en résulte est concentré et traité à chaud par de l'alcool amylique. Par refroidissement, il se forme un précipité cristallin. Après quelques jours, onessore et on lave avec de l'alcool amylique froid.

40 kilogr. de poudre d'absinthe peuvent donner en produit parfaitement pur : 200 gr. d'anabsinthine et autant du principe jaune.

Propriétés. — L'anabsinthine cristallise en aiguilles blanches soyeuses. Séchée à 120° pendant quelques heures, son point de fusion est de 258-260°. Non séchée, ce point de fusion est abaissé à 236-240°.

Comme l'absinthine, elle possède une saveur excessivement mère et très persistante. D'après les essais faits par M. le ^r Bardet, elle ne possède pas les propriétés physiologiques de l'absinthine déjà décrite.

Elle est soluble dans l'alcool chaud, le benzène et le chloroforme; la solubilité diminue beaucoup à froid. Elle est insoluble dans l'éther froid.

Son meilleur dissolvant est l'acétone. Nous avons pu, en nourrissant de jeunes cristaux bien formés, obtenir, au moyen d'une série de solutions acétoniques, des cristaux parfaitement réguliers ayant un centimètre de côté. Ces cristaux s'effritent rapidement à l'air; ils peuvent être conservés en flacon bien bouché.

Si l'on dissout dans de l'acide sulfurique concentré une petite quantité d'anabsinthine, on a les colorations déjà signalées pour l'absinthine. Il se forme d'abord une coloration violet rouge intense, puis bleue. A chaud, il y a décomposition et formation d'une poudre brune ne possédant plus l'amertume de la matière première.

L'acide sulfurique étendu au 1/5^e et l'acide chlorhydrique dissolvent lentement le produit et donnent une coloration brune. Par addition d'eau, il se manifeste une fluorescence verte.

La liqueur de Fehling ne donne aucune réduction, même après une demi-heure d'ébullition.

Chauffée pendant une demi-journée avec la quantité correspondant à 2 molécules de phénylhydrazine en solution acétique à 100°, elle ne donne pas de combinaison. En effet, la liqueur additionnée d'eau a fourni un précipité cristallin qui, séché à 120°, possède le même point de fusion que l'anabsinthine.

Avec l'anhydride acétique en tube scellé, nous avons obtenu une matière visqueuse qui n'a pas cristallisé.

Le principe cristallisé en aiguilles jaunes fournissait, avec le perchlorure de fer et la solution iodurée, des réactions fortement colorées; rien de semblable ne se produit dans le cas de l'anabsinthine.

Par distillation, on obtient un mélange d'acides acétique et formique; en même temps le liquide distillé se teinte en vert, puis en bleu, probablement par suite d'une oxydation.

La réduction et l'oxydation par le bichromate de potasse ou le bioxyde de plomb ne semblent pas transformer le produit.

Composition. — On pourrait supposer que le produit cristallisé obtenu par notre méthode est un mélange de plusieurs principes cristallisés. Pour élucider cette question, nous avons dissous dans

de l'alcool chaud 100 grammes du produit déjà purifié par une dizaine de cristallisations.

Nous avons pensé que, dans le cas d'un mélange de produits cristallisés, nous obtiendrions, par des cristallisations fractionnées, des mélanges à compositions variables. Le fractionnement a été provoqué au sein de la solution par addition d'eau.

Nous avons, par cette méthode, isolé huit précipités : le premier et le dernier ont fait l'objet des analyses suivantes :

1^{er} précipité. — 0^{gr},2926 de substance ont donné 0^{gr},7702 en CO² et 0^{gr},2268 en H²O, d'où l'on déduit en 0/0 : carbone, 71.78 ; hydrogène, 8.61.

2^e précipité. — 0^{gr},2605 de substance ont donné 0^{gr},6872 en CO² et 0^{gr},1895 en H²O, d'où l'on déduit : carbone, 71.94 ; hydrogène, 8.08.

Conclusion. — Le produit obtenu est donc un produit unique et non un mélange.

Détermination du poids moléculaire. — L'anabsinthine a été séchée et dissoute dans l'acide acétique.

I. 1^{gr},242 de substance ont été dissous dans 57 gr. d'acide acétique ; abaissement de température, 0°30, d'où :

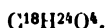
$$M = 39 \times \frac{1,242 \times 100}{0,3 \times 57} = 283.$$

II. 0^{gr},231 dissous dans 12^{gr},4 d'acide ont donné un abaissement de 0°23, d'où :

$$M = 39 \times \frac{0,231 \times 100}{0,3 \times 12,4} = 315.$$

L'écart entre ces deux résultats doit être attribué au peu de solubilité du produit dans l'acide acétique.

La formule la plus voisine est :



En résumé, voici le tableau qui indique les principales différences entre l'absinthine et l'anabsinthine et le principe cristallisé en aiguilles jaunes :

	Absinthine (extraction à l'éther, Bourcet).	Anabsinthine (extraction à l'alcool).	Principe cristallisé en aiguilles jaunes.
Point de fusion.....	68°	258-260°	165°
Composition.....	C ¹⁵ H ²⁰ O ⁴	C ¹⁸ H ²⁴ O ⁴	C ³² H ⁵¹ O ²⁰
Liqueur de Fehling.	réduction	néant	néant
Acide sulfurique....	col. violette	col. violette	néant
Perchlorure de fer..	"	néant	ppté noir
Iodure de potassium.	"	néant	ppté bleu

Dans le courant de nos opérations, nous avons isolé de l'extrait d'absinthe une huile que nous nous proposons d'étudier.

1° 41. — Sur une fibrine cristallisée; par M. L. MAILLARD.

La cristallisation des albuminoïdes est un problème encore éloigné de sa solution définitive. On ne connaît, outre les hémoglobines, les substances du groupe des globulines et des vitellines, découvertes dès 1856, dans les graines, par Hartig et ses imitateurs (1), ni les albumines de l'œuf de poule (Hofmeister, 1889) et du rum de cheval (Gürber, 1894). Ces deux dernières cristallisations ont été obtenues qu'en combinant les albumines avec $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$;

la formation d'un sulfate double est rendue probable par divers indices, entre autres le dégagement de AzH^3 , remarqué par opkins et Pinkus (2). J'ai fait observer déjà (3) la singulière facilité de cristallisation que les composés de l'ammonium partagent avec ceux du magnésium et qui les fait employer comme matériel de choix pour les collections cristallographiques. Il peut donc être intéressant de signaler un albuminoïde animal obtenu à l'état cristallin sans le secours de ces sels trop spéciaux et sous sa forme habituelle. Je l'ai trouvé dans le sérum de cheval.

L'Institut sérothérapique de l'Est prépare depuis plusieurs années, sous la direction de M. le professeur Macé, du sérum antidiphthérique, dont les tubes non utilisés sont retirés de la circulation au bout de 3 mois. On a remarqué que ces tubes, parfaitement limpides à leur départ, offraient souvent au retour un dépôt blanc, pulvérulent, très dense, plus ou moins abondant. Je dois à l'obligeance de MM. Thiry et Roussel, préparateurs de M. Macé, d'avoir pu étudier ce dépôt, facile à isoler par décantations et lavages, et entièrement constitué par de la *fibrine* en cristaux microscopiques (4).

1° *Le dépôt est de nature cristalline.* — Au microscope, il se montre formé de grains et d'amas de grains anguleux dont le diamètre varie de 4 à 30 μ et parmi lesquels on trouve quelques

(1) Voir pour la bibliographie : L. MAILLARD, La cristallisation des albuminoïdes (*Rev. génér. des sciences*, 15 août 1898, p. 608).

(2) *Journ. of Physiol.*, t. 23, p. 130.

(3) *Rev. génér. des sciences*, 15 août 1898, p. 609.

(4) Dersbrowski avait signalé déjà (*Wratsch.*, n° 51; *Jahresh. pathog. Mikroorgan.*, 1896, t. 12, p. 238) l'apparition de fibrine dans quelques tubes de sérum, mais sans généraliser le fait et sans s'inquiéter du point de vue cristallographique.

lamelles d'aspect clinorhombique, bien reconnaissables quoique assez imparfaites. En lumière polarisée, les cristaux sont trop minces et trop peu biréfringents pour être directement caractérisés, mais l'interposition d'un quartz donnant au champ la teinte sensible lilas permet de constater dans les gros cristaux des plages rouges et bleues de la plus grande netteté. Les petits individus ne se colorent pas encore bien, mais il suffit de placer sur le porte-objet une grosse goutte d'eau contenant les grains en suspension; les courants du liquide les font rouler les uns sur les autres et on aperçoit des éclairs au moment où ils se superposent.

Pour éliminer toute erreur pouvant provenir de matières cristallines étrangères, j'ai fait la série des lavages suivants : eau, alcool, éther, HCl, KOH, NaCl à 10 0/0, eau, et le résidu est resté identique au produit primitif.

Si donc la substance n'a pu parvenir à former de beaux cristaux, nous pouvons néanmoins lui attribuer sans hésitation la structure cristalline.

2° *Le dépôt est de nature albuminoïde.* — On constate C par la calcination, Az sous forme de AzH^3 par ébullition avec KOH, S par calcination avec $C + Na^2CO^3$ et formation de Ag^2S , P par calcination avec $KAzO^3$ et formation des cristaux caractéristiques de phosphomolybdate d'ammonium.

La réaction xanthoprotéique, les réactions de Millon et du biuret sont parfaites : il s'agit donc bien d'une matière albuminoïde. J'ai, du reste, essayé plusieurs réactions complémentaires, telles que la coloration violette par HCl concentré et chaud, la coloration bleue par le molybdate d'ammonium en solution sulfurique (R. de Fröhde), la coloration rouge par H^2SO^4 en présence du saccharose ou du furfurol ; toutes ont réussi.

3° *Le dépôt appartient au groupe des fibrines.* — Insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, HCl, H^2SO^4 , $HAzO^3$, CH^3-COOH , KOH, AzH^3 , NaCl à 10 0/0, $(AzH^4)^2SO^4$ à 10 0/0. Ce n'est donc ni une albumine, ni une globuline ordinaire. Par un long séjour dans HCl à 2 0/0, NaCl à 10 0/0, KOH à 2 0/0, les grains se gonflent quelquefois ; au bout de 2 jours on trouve encore, quand la substance a été lavée à l'alcool ou desséchée, des traces de cristallisation. Le fluorure de sodium à 1 0/0 les gonfle rapidement à 40°, et le liquide soigneusement filtré contient une matière albuminoïde précipitable par un excès de $(AzH^4)^2SO^4$ en solution saturée et donnant en violet la réaction du biuret. Ces caractères sont ceux des fibrines.

Enfin, étant donné le rôle des sels de calcium dans la formation

e la fibrine, j'ai recherché Ca au spectroscope et j'en ai trouvé nettement les raies caractéristiques. Ne possédant pas de grandes quantités de substance, je n'ai pas fait l'analyse centésimale qui, d'ailleurs, n'apprendrait rien.

C'est donc bien de la fibrine cristallisée qui se dépose dans le sérum abandonné pendant des mois à l'abri de la putréfaction (1). Et je me crois autorisé à nier toute relation entre cette cristallisation et la propriété antidiphthérique du sérum qui m'a servi, car j'ai retrouvé le même dépôt de fibrine cristallisée dans du sérum de *œuf* n'ayant subi aucune immunisation. On peut en conclure que, lorsqu'on sépare le sérum limpide après la coagulation du sang, il contient encore en très faible quantité les générateurs de la fibrine, et que la réaction s'achève avec une grande lenteur, permettant ainsi au produit d'affecter la structure cristalline. Ce qui le prouve, c'est que, dans un certain nombre de tubes où la fibrine est apparue dès les premières semaines, elle se présente sous sa forme ordinaire de flocons *amorphes*.

Quelle que soit la cause de ce retard dans la formation de la fibrine, si nous songeons à la structure également cristalline des globulines et des vitellines mises en réserve dans les graines au milieu de substances en perpétuelle réaction, nous trouvons dans les seuls cas actuellement connus d'albuminoïdes cristallisés (2) la condition banale de toute bonne cristallisation, c'est-à-dire la lenteur. Les substances albuminoïdes seraient alors, comme les autres, capables de cristalliser; il n'y aurait là qu'une question de degré. De même qu'elles ne sont pas indiffusibles, mais *lentement* diffusibles à travers les membranes dialysantes, de même elles seraient, non pas incristallisables, mais *lentement* cristallisables.

Laboratoire de chimie biologique, Faculté de médecine de Nancy.

**N° 42. — Nouveau mode de recherche et de dosage
de l'acétone dans l'eau et les alcools méthylique et éthylique;
par M. G. DENIGÈS.**

Dans un précédent travail (3), j'ai montré que les acétones de la

1 Je dois ajouter que ma substance ne décompose l'eau oxygénée que très lentement et faiblement; de plus l'émulsion de gaiac ne bleuit franchement qu'au bout d'une heure et seulement en présence de l'essence de térébenthine pure. Ces différences, jointes à la solubilité assez pénible dans les sels, ne me paraissent pas essentielles, mais traduisent une augmentation de stabilité particulièrement explicable par le passage de la substance à l'état cristallin.

2 Abstraction faite des hémoglobines et des cristaux de Hofmeister et de Girtler, pour la raison indiquée plus haut.

3 Bull. Soc. chim., 3^e série, t. 49, p. 754; 1898.

série grasse formaient avec le sulfate mercurique, *employé en très grand excès*, des combinaisons insolubles ou peu solubles.

Ces combinaisons tendent vers la formule



lorsqu'elles ont été longtemps desséchées à 110°. En ne dépassant pas 100°, ou en opérant la dessiccation dans le vide sec, la formule de ces composés, tels qu'ils existent lors de leur précipitation, avec leur aspect cristallin et lorsque, comme avec la diméthylcétone, leur préparation n'est pas accompagnée de réactions secondaires, répond rigoureusement à la formule



ainsi qu'il résulte d'analyses nombreuses pratiquées sur des échantillons préparés dans des conditions diverses, en faisant varier les poids relatifs d'acétone et de réactif mercurique, ainsi que les conditions de précipitation.

La facilité de formation du composé obtenu avec l'acétone ordinaire, son rendement sensiblement théorique, enfin son poids moléculaire élevé

$$3.952 \text{ pour } [(\text{SO}^4\text{Hg})^2.3\text{HgO}]^3.4\text{CO.}(\text{C}_2\text{H}_5)^2,$$

environ 17 fois plus grand que le poids de l'acétone qui lui a donné naissance ($58 \div 4 = 232$ et $\frac{3.952}{232} = 17,03$), m'ont permis de pratiquer la recherche de très faibles quantités de ce dernier corps, en opérant comme je vais l'indiquer et aussi de le doser par la méthode pondérale ou volumétrique et même, dans certains cas, par la méthode chronométrique, dont j'ai développé une application à propos du thiophène (1).

RECHERCHE QUALITATIVE DE L'ACÉTONE.

Trois principaux cas peuvent se présenter selon que l'acétone est en solution dans l'eau, dans l'alcool méthylique ou dans l'alcool éthylique; j'étudierai plus tard la recherche et le dosage de ce corps dans l'urine. Dans les trois cas, il faut tenir compte du fait, déjà signalé dans ma première note, que le sulfate mercurique doit être en grand excès par rapport à l'acétone mise en œuvre; aussi, pour cet essai qualitatif, convient-il d'opérer sur des solu-

(1) Bull. Soc. chim., 3^e série, t. 13, p. 543; 1897.

ons aqueuses ne renfermant pas plus de 10 gr. d'acétone par litre, ou des solutions méthyliques (1) n'en contenant pas plus de 3 gr. Les solutions plus concentrées doivent donc, ou être ramenées par dilution à cette limite de concentration ou employées, par rapport au même volume de réactif, en proportion moindre que dans le manuel opératoire suivant :

A. Solutions aqueuses. — Mélanger dans un tube à essais 2 cc. de solution d'acétone et 2 cc. de réactif mercurique (2), plonger tout dans l'eau, *en pleine ébullition*, d'un bain-marie fait avec un vase de Bohème conique, contenant environ la moitié de son volume d'eau. Si, au bout de 10 minutes d'ébullition, il ne s'est pas produit de trouble ou de précipité, le liquide essayé ne renferme pas d'acétone.

Au contraire, il en contient si, durant ce temps, il se forme un précipité ou un trouble et la proportion de cette substance est l'autant plus grande que le dépôt est plus abondant et se forme plus rapidement.

Quelle que soit la dose d'acétone, le précipité ne se montre jamais avant 45 secondes; la dose optima d'acétone pure à employer pour arriver à cette limite de temps minimum est d'environ 0^{re}.01 pour 2 cc. de réactif.

La réaction est comme explosive et le précipité apparaît brusquement; toutefois sa masse augmente ensuite, en prolongeant un peu l'ébullition.

On peut ainsi déceler jusqu'à 4 centièmes de milligramme d'acétone dans 2 cc. de solution aqueuse, c'est-à-dire *deux centigrammes* par litre; à cette grande dilution on n'a, il est vrai, qu'un trouble très faible, mettant environ 10 minutes avant de se produire.

On pourrait reculer la limite à quelques milligrammes par litre, en opérant la recherche dans le premier dixième du produit de distillation de la solution acétonique à essayer.

B. Solutions méthyliques. — On opère comme précédemment, mais en mettant dans le tube à essais 2 cc. de l'alcool méthylique à analyser, 2 cc. d'eau et 4 cc. de réactif mercurique; l'alcool méthylique non dilué précipiterait à chaud le sulfate mercurique. On peut encore employer la moitié de ces doses, soit 1 cc. d'alcool méthylique, 1 cc. d'eau et 2 cc. de sulfate mercurique.

1 Les solutions éthyliques devant toujours être fortement diluées, leur titre primitif en acétone est moins nécessaire à connaître pour cet essai.

2 Le réactif est préparé en dissolvant 5 gr. d'oxyde mercurique dans un mélange encore chaud de 20 cc. d'acide sulfurique et de 100 cc. d'eau.

La réaction est, au moins, aussi nette qu'en solution aqueuse; elle se produit d'une manière analogue et, bien qu'il faille opérer en diluant à moitié l'alcool méthylique, on décèle encore, après 10 minutes d'ébullition, 3 centigrammes d'acétone par litre du produit essayé.

C. Solutions éthyliques. — Il faut, dans le cas des solutions dans l'alcool éthylique, opérer à une dilution telle que le degré alcoolique du liquide qu'on soumettra à l'action du sulfate mercurique ne dépasse pas le chiffre 2; sinon il se précipite, à l'ébullition, du sulfate mercurique ayant pris naissance par l'action réductrice de l'alcool sur le sel au maximum. Ainsi une solution d'acétone dans de l'alcool éthylique à 90°, par exemple, sera étendue à 1/50 et on traitera ensuite le produit dilué obtenu, comme une solution aqueuse dans laquelle on voudrait rechercher l'acétone. Dans ces conditions la limite de sensibilité de la réaction est évidemment plus élevée que dans les cas précédents; elle est de 1 gr. par litre de solution primitive dans l'exemple choisi et, en général de $2n$ cgr. par litre dans le cas d'une dilution à $\frac{1}{n}$. Mais la recherche se fait sans difficulté et elle n'est plus troublée par l'apparition du sulfate mercurique qui, bien que se formant encore, n'existe dans le liquide qu'à dose trop minime pour apparaître à chaud, pendant la durée de l'essai.

DOSAGE RIGOREUX DE L'ACÉTONE.

On met dans un flacon (en verre assez fort), de 90 cc. de capacité, 25 cc. de réactif mercurique et 25 cc. de solution d'acétone, en ayant soin d'observer : 1° que la dose d'acétone mise en œuvre ne dépasse pas 50 mg.; 2° que le degré alcoolique des solutions méthyliques soit ramené, par dilution, à 10, et celui des solutions éthyliques à 2 et mieux à 1.

On bouche au liège, on ficelle fortement et l'on place le flacon dans un bain d'eau d'environ 2 à 3 litres qu'on porte, de la température ambiante, à l'ébullition vive, laquelle est maintenue dix minutes. On retire le flacon du bain, on le fait refroidir et l'on peut alors recueillir le précipité sur un filtre taré, placé sur un entonnoir à succion; laver à la pissette, en huit ou dix fois, avec en tout 75 à 100 cc. d'eau froide, dessécher à 100° et peser.

Il est encore plus simple de recueillir le précipité sur un filtre d'analyse non taré, de laver et dessécher à 100° comme plus haut et, une fois une dessiccation suffisante obtenue, faire tomber dans

ne capsule de platine à fond plat, tarée, le précipité qui se étache fort bien du filtre; on porte encore à l'étuve à 100° et on sèche.

Dans l'un et l'autre cas, le poids du précipité est multiplié par le coefficient expérimental 0,06 (le coefficient théorique étant 0,0584) pour avoir le poids de l'acétone existant dans les 25 cc. soumis à l'essai. Si le liquide primitif était dilué à $\frac{1}{a}$, en multipliant par 40 a le résultat obtenu, on aurait la dose d'acétone contenue par litre de ce liquide; ainsi, 25 cc. d'une dilution à 1/10 de solution d'acétone à 20 gr. par litre ont fourni, dans les conditions indiquées, 0^{gr},833 de précipité mercurique; la dilution étant ici égale à 1/10, $a = 10$ et on a pour la dose d'acétone x , par litre :

$$x = 0,833 \times 0,06 \times 40 \times 10 = 19^{\text{gr}},992,$$

au lieu de 20 gr., chiffre théorique.

On peut encore, plus rapidement, opérer par volumétrie, en déterminant par la méthode cyano-hydrargyrimétrique que j'ai fait connaître (1), le mercure resté en dissolution et, par différence, le métal insolubilisé, ce qui permet de déduire l'acétone précipitée.

Pour cela on met dans un vase à saturation 20 cc. du liquide obtenu en complétant à 100 cc. la totalité du contenu refroidi du flacon de 90 cc. où l'on a précipité l'acétone à chaud et filtrant; on ajoute 15 cc. d'ammoniaque, 50 à 60 cc. d'eau et 10 cc. d'une solution de cyanure de potassium équivalente à une liqueur déci-normale d'azotate d'argent (titrée en milieu ammoniacal, en prenant l'iodure de potassium comme indicateur). On verse quelques gouttes de solution d'iodure de potassium à 1/5, puis de l'azotate d'argent déci-normal, jusqu'à louche persistant. En désignant par n la dose de liqueur argentique ainsi employée et par x la quantité d'acétone contenue dans un litre du liquide dont on a pris 25 cc. pour l'essai, on a :

$$x = (n - 0,4) \times 0^{\text{gr}},3.$$

On multiplie ensuite, s'il y a lieu, par l'inverse a de la dilution $\frac{1}{a}$, pour ramener les résultats au litre du liquide primitif.

Ainsi une solution aqueuse d'acétone à 10 gr. par litre est étendue à 1/10; 25 cc. de cette liqueur diluée chauffés comme il

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, p. 862: 1896.

est dit plus haut avec 25 cc. de réactif mercurique donnent un mélange qui, après réaction, est refroidi et étendu à 100 cc.

On agite, on filtre et on prélève 20 cc. du filtrat qu'on traite comme il a été dit par l'ammoniaque, le cyanure titré, l'iode de potassium, puis l'azotate d'argent déci-normal, jusqu'à louche.

Pour arriver à ce résultat on a versé 3^{cc},75 de ce dernier liquide; on a donc pour la dose d'acétone x , par litre du liquide primitif :

$$x = (3,75 - 0,4) \times 0^{gr},3 \cdot 10 = 10^{gr},05,$$

au lieu du chiffre théorique, 10 gr.

De même une solution de 100 gr. d'acétone dans 1 litre d'alcool à 95°, étendue à 1/50, a donné pour la dose d'azotate d'argent n la valeur 7^{cc},1.

On a donc ici :

$$x = (7,1 - 0,4) \times 0^{gr},3 \cdot 50 = 100^{gr},50,$$

au lieu de 100 gr.

Le trouble grisâtre produit dans le cas des solutions alcooliques (même ramenées à 1°) lors de l'addition d'ammoniaque et dû à des traces de composés mercurieux formés, ne gêne pas sensiblement pour apprécier la fin de la réaction. On pourrait d'ailleurs y remédier en mettant dans un becher-glass les 20 cc. (prélevés sur le liquide complété à 100 cc. et filtré) sur lesquels on opère le dosage, ajoutant un léger excès d'eau bromée et portant à l'ébullition jusqu'à disparition complète du brome. Le résidu, complètement refroidi, serait additionné des 15 cc. d'ammoniaque prescrits plus haut et l'on verserait le tout dans un vase à saturation pour achever le dosage comme il vient d'être indiqué, avec l'eau, le cyanure, l'iode et le sel d'argent.

DOSAGE APPROCHÉ DE L'ACÉTONE.

Puisque, pour la bonne exécution d'un dosage rigoureux, 25 cc. des liquides soumis à l'essai quantitatif ne doivent pas renfermer plus de 50 mgr. d'acétone, soit 2 grammes par litre, il est nécessaire de connaître la teneur approchée des solutions à analyser, afin de les ramener, par dilution, au titre voulu.

Pour cela on utilise la propriété, plus haut signalée, qu'a le précipité mercurico-acétonique d'apparaître brusquement après un temps qui, toutes choses égales d'ailleurs, varie en raison inverse de la teneur du liquide en acétone.

On met dans un tube de 16 à 18 cm. de longueur et de 18 mm. de diamètre intérieur, 2 cc. de réactif mercurique et 2 cc. de la

ution acétonique à essayer, préalablement étendue au centième. agite en secouant le tube et on porte aussitôt le tout dans un e de Bohème conique de 400 ou 500 cc. de capacité, à moitié pli d'eau en pleine ébullition qu'on continue à faire bouillir. On npte, avec une montre à secondes, le temps, à partir du moment mersion jusqu'à la brusque apparition d'un trouble commen- t dans le mélange.

Le tableau suivant indique le temps que met le précipité avant pparaitre, en regard des doses d'acétone correspondantes :

TEMPS	DOSES D'ACÉTONE par litre.	TEMPS	DOSES D'ACÉTONE par litre.
10 secondes	10 ^{gr}	2 m. 30 s.	0 ^{gr} , 20
75 —	5	3 minutes	0,10
10 —	2	4 à 5 minutes	0,05
10 à 105 secondes....	1	10 minutes	0,02
3 minutes	0,50		

Si la durée d'apparition du précipité est inférieure à 90 secondes, faudra diluer encore le liquide (déjà étendu au centième) à 1/5, est-à-dire en tout à 1/500, si la durée est d'une minute, moitié oins si elle est de 75 secondes.

Si, au contraire, le temps au bout duquel apparaît le trouble est en supérieur à 90 secondes, s'il est de 3 minutes, par exemple, il ra bon de faire, avec le liquide primitif, une dilution se rappro- hant de 2 gr. par litre, ce que les données du tableau ci-dessus ermettront d'effectuer aisément. Ainsi, dans l'exemple choisi, le quide primitif, au lieu d'être dilué au centième, ce qui le réduit à 1^{gr},10 d'acétone par litre, le sera 20 fois moins, c'est-à-dire au cin- même, ce qui l'amènera à une teneur de 2 gr. par litre.

Enfin, si l'on a à doser de très faibles quantités d'acétone dans alcool méthylique, on pourra utiliser avec succès la méthode onométrique précédente en mettant dans un tube, *avant les imensions indiquées*, 2 cc. de l'alcool à essayer, 2 cc. d'eau et cc. de réactif mercurique.

1cc 2 ^{cc} d'acétone par lit., le ppté apparaît au bout d'environ...	85''
1 — — — — —	100
0,50 — — — — —	118
0,20 — — — — —	136
0,10 — — — — —	166
0,05 — — — — —	210

On opère par interpolation pour les valeurs intermédiaires.

N° 43. — Analyse des lésions pulmonaires de l'« entéqué »
par **M. Ch. PORCHER.**

Il est une lésion curieuse rencontrée à l'autopsie de bovidés morts d'« entéqué » (1), maladie particulière, sévissant surtout dans la République Argentine, et qui consiste, à la période ultime, en une ossification du tissu pulmonaire. Celui-ci ressemble à une éponge ayant perdu toute souplesse et dont on peut isoler des épines osseuses, denses, à pointes multiples anastomosées avec celles des épines voisines. Il était intéressant de les étudier au point de vue chimique pour voir si leur composition était identique à la composition moyenne des os. Un examen du tissu pulmonaire brut n'aurait eu aucune signification. Néanmoins, pour comparer grossièrement le degré d'ossification avec l'aspect extérieur de la lésion, nous avons dosé la chaux dans trois échantillons de tissu pulmonaire brut : l'un (I) apparemment sain, très élastique; le second (II) encore souple, mais criant sous le doigt, et le troisième (III) ayant perdu toute sa souplesse. La quantité de chaux est évidemment proportionnelle à ce degré d'ossification. Voici les quantités trouvées :

	I.	II.	III.
Poids du tissu pulmonaire.....	1,0753	1,3125	1,0829
Chaux.....	0,0100	0,1762	0,2065
Chaux 0/0.....	0.91	13.42	19.06

L'examen des épines osseuses denses était, lui, plus intéressant. Mais l'on conçoit très bien, en raison du milieu où se fait la production de tissu osseux, qu'il soit parfois très difficile de débarrasser ces épines de la matière organique qui les entoure. C'est pourquoi dans nos analyses nous en trouvons toujours une forte quantité. Aussi, en nous contentant d'établir les proportions trouvées entre les matières minérales, nous verrons quelles sont celles que l'on constate dans le tissu osseux normal.

Les fragments osseux, placés dans un petit sac de papier parcheminé, ont été lavés dans de l'eau distillée, renouvelée plusieurs fois, desséchés, puis pulvérisés au mortier d'Abich.

C'est la technique classique qui a été suivie (voir Gorup-Besanez. *Traité d'analyse zoochimique*).

Poids de la matière à analyser.....	0,8062
Perte par calcination.....	0,3343

(1) J. LIGNIÈRES, Contribution à l'étude de la pasteurellose bovine (*Bull. de la Soc. centrale de médecine vétérinaire*, 30 décembre 1898).

La perte par calcination a été calculée après carbonatation au moyen du carbonate d'ammonium. Puis la matière minérale est dissoute dans HCl. Quelques flocons gélatineux de SiO_2 nagent dans la liqueur. Celle-ci neutralisée par AzH_3 est acidifiée par $\text{H}^+\text{-CO}_2\text{H}$ et on y précipite la chaux à l'état d'oxalate. Celle-ci est osée à l'état de chaux :

Poids de la chaux..... 0,2521

Par neutralisation avec AzH_3 , précipitation de magnésie à l'état de $\text{PO}_4\text{MgAzH}_4$.

$\text{P}_2\text{O}_5\text{Mg}^2$ provenant de la calcination de $\text{PO}_4\text{MgAzH}_4$... 0,0129
 MgO correspondant..... 0,0047
 P_2O_5 correspondant..... 0,0083

On précipite ensuite l'acide phosphorique restant par la mixture magnésienne.

$\text{P}_2\text{O}_5\text{Mg}^2$ obtenu..... 0,2956
 P_2O_5 correspondant..... 0,1782

L'acide carbonique a été dosé avec un appareil de Rohrbeck sur la poudre d'os elle-même, dont une portion avait été séparée à cet effet avant que le reste subisse les traitements précédents.

La présence du fluor a été mise en évidence par l'action de SO_4H^2 sur le résidu de la calcination. On le dose par différence, en admettant que la quantité de chaux restée libre après combinaison avec l'acide phosphorique et l'acide carbonique est unie à l'acide fluorhydrique.

Voici pour 100 les quantités trouvées ci-dessus :

Matière organique..... 41.47
 Chaux..... 31.27
 Magnésie..... 0.58
 P_2O_5 23.12
 CO_2 2.67
 F..... 0.84

Si nous calculons les proportions relatives de substances minérales supposées salifiées, nous trouvons :

Phosphate tricalcique..... 0,3950
 Phosphate trimagnésien..... 0,0102
 Carbonate calcique..... 0,049
 Fluorure de calcium..... 0,014

Et pour 100 :

Phosphate tricalcique.....	83.70
Phosphate trimagnésien.....	2.16
Carbonate calcique.....	10.37
Fluorure de calcium.....	3.07

A ajouter, quantités très faibles de silice et traces de fer.

Nous avons là les rapports que l'on trouve dans les os et notamment dans la portion compacte de ceux-ci.

L'analyse chimique vient donc à l'appui de l'examen microscopique qui avait déjà déclaré que les lésions si curieuses du poumon dans l'« entèqué » étaient bien constituées par du tissu osseux.

C'est là un fait intéressant et il est curieux de constater, sous l'influence d'un agent infectieux spécifique, la formation d'un tissu osseux véritable dans une région du corps où on ne l'avait jamais jusqu'ici rencontré.

(Laboratoire de chimie, École vétérinaire de Lyon.)

N° 44. — Sur un appareil de stérilisation pour le laboratoire ; par M. J. HAUSSER.

Dans une note publiée au mois de mars 1898 aux *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, j'ai préconisé pour la stérilisation l'emploi des matières minérales calcinées et j'ai indiqué que le kieselguhr calcinée se prêtait spécialement à ce but. Je ne reviendrai pas aujourd'hui sur ce sujet, mais je décrirai une méthode facile pour la stérilisation en petit.

L'appareil qu'on emploiera sera composé d'un entonnoir en porcelaine faisant pièce avec un disque en porcelaine. Cet entonnoir sera fixé au moyen d'un bouchon à deux trous en caoutchouc A sur une allonge en verre. Celle-ci portera, au bout effilé, un tube en caoutchouc à vide muni d'une pince métallique. Sur ce caoutchouc se greffera un tube en verre qui portera un bouchon B en caoutchouc à trois trous (voir *fig. 1*). Sur ce bouchon pourra être adapté un flacon quelconque. L'une des ouvertures du bouchon laissera passer un tube qui mettra le flacon en communication avec la trompe ; dans l'autre, sera fixé un tube de verre muni d'un robinet qui permettra, à volonté, de laisser rentrer l'air dans le flacon. Ces différents tubes en verre fixés sur les bouchons A et B seront de préférence à boule, remplie de coton. Cette précaution est indiquée pour les rentrées d'air qui pourraient introduire des germes dans

es. On pourra aussi mettre un dispositif stérilisant sur la
e générale de la trompe et supprimer les boules.

ances métalliques E et F permettent, à volonté, l'interrup-
vide et, par conséquent, le changement du flacon.

l de monter l'appareil, on stérilisera les différentes pièces
étuve à 125°, soit dans l'eau bouillante à 100°, ce qui est

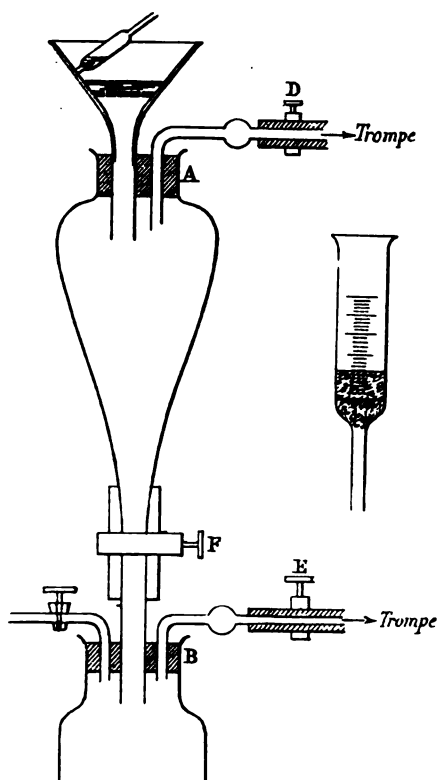


Fig. 1 et 2.

ment suffisant. Quand l'appareil sera monté, on disposera
lisque en porcelaine une double feuille en papier qu'on
r avant la pose dans de l'eau chaude. L'aspiration sera
te dans l'appareil complet et on versera ensuite sur l'en-
le l'eau contenant en suspension de la masse filtrante. Ce
aura été chauffé et refroidi dans un tube à essai. L'eau
rainée au moyen du vide dans les vases et il se formera
he filtrante de kieselguhr. L'épaisseur de ce dépôt devra

être de 0,5 à 1 mm. On trouvera à la suite des indications précises pour la détermination de cette épaisseur. Cette couche filtrante ne laissera pas passer l'air à 1 kil. de pression, c'est-à-dire à la pression qu'exercera l'air sur la couche, tandis qu'il y aura le vide dans l'appareil. Cette constatation peut servir de critérium à la stérilisation.

Toutes les expériences faites jusqu'à ce jour me permettent d'affirmer cette vérité et de dire qu'une couche filtrante humide qui ne laissera pas passer l'air avec 1 kil. de pression ne laissera pas non plus passer les germes.

Il sera, en général, plus prudent de déposer la couche en deux fois pour que les tassements soient bien réguliers, mais cette précaution n'est pas une nécessité.

La couche filtrante déposée, on procédera à la filtration du liquide qu'on désirera stériliser. On le laissera couler lentement le long des parois de l'entonnoir pour ne pas déranger la couche et l'on pourra se servir à ce sujet d'une pipette qu'on appuiera sur la paroi. On serrera alors la vis F et on recueillera le liquide stérile dans l'allonge. Les pinces D et E permettront le changement du flacon sans interruption de la filtration, condition nécessaire à la stérilisation parfaite. On pourra ainsi prélever le liquide stérile au moment voulu. Pendant la filtration, la pression pourra subir des variations sans que, pour cela, la stérilisation ne soit continuée, mais il faudra néanmoins que les variations ne soient pas brusques.

Cette méthode de stérilisation présente des avantages marqués. Elle donne d'abord des rendements de 15 à 20 fois supérieurs à ceux qu'on obtient avec des surfaces égales en porcelaine poreuse. Le prix de la matière filtrante étant insignifiant, on la jettera après chaque opération, tandis que les bougies ont besoin d'être nettoyées et même régénérées. On n'aura, en outre, pas besoin d'installations coûteuses pour établir de la pression sur les liquides, puisque celle-ci sera obtenue au moyen de la trompe. Il sera ensuite facile et rapide, avec quelque habitude, de procéder aux opérations indiquées ci-dessus.

Détermination de l'épaisseur de la couche. — On emploiera, à cet effet, un tube en verre gradué (*fig. 2*) de la dimension des tubes à essai, sur lequel on soudera un tube plus mince. On déposera un lit de coton dans le fond et on fera passer sur ce filtre de l'eau contenant un poids connu de masse filtrante. Après l'écoulement, obtenu au moyen du vide, on se rendra compte du volume de la masse déposée. Le poids divisé par le volume donnera le poids du centimètre cube de masse déposée. J'ai trouvé que la farine fossile,

ée et débarrassée par lévigation de ses parties lourdes, donne pôt qui contient 0^{sr},5 par centimètre cube. A l'aide de cette ée et de la surface connue des dépôts à effectuer, on pourra l'épaisseur des couches filtrantes. Une couche de 1 cm. de surface et de 1 mm. d'épaisseur pèsera en masse filtrante 5.

uence de la couche filtrante sur la matière organique :

matière organique des eaux est partiellement retenue par la e filtrante. Une expérience faite le 16 février 1898 avec de l'eau ine m'a donné, avec 2075 cc. d'eau, 0^{sr},009 de matière orga- retenue. Afin de déterminer quelle est la limite qu'il faut r à l'épaisseur de la couche pour qu'elle retienne le maximum ole de matière organique, j'ai fait l'expérience suivante avec de Seine. La substance organique a été dosée par la méthode bel.

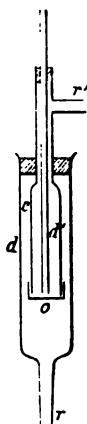
	Réactif.	Épaisseur de la couche en millimètres.
Eau impure 100 cc.....	4.8	"
Eau filtrée 100 cc.....	4.3	0.3
—	3.65	0.6
—	3.70	0.9

limite de l'épaisseur nécessaire sera donc de 0.6 mm.

N° 45. — Sur un régulateur à pression pour trompe; par M. J. HAUSSER.

s études récentes m'ont engagé à construire un appareil pour tenir, au moyen de la trompe, un vide relatif constant. Mon llent ami, M. Auger, a décrit un appareil qui donne sultat. Une membrane en caoutchouc se déforme, son appareil, sous l'influence de la variation de la sion et laisse entrer plus ou moins d'air dans les ns dans lesquels le vide partiel doit se faire et, par r régulation de l'arrivée de l'air, ce vide partiel est tenu à un niveau constant.

i pu simplifier le dispositif en introduisant un eau facteur dans la construction de l'appareil et ou réaliser ainsi une régulation facile due à la tion de la membrane en caoutchouc. La figure ettra de comprendre aisément le fonctionnement ppareil. Il est composé d'un tube en verre *d* qui être relié à la trompe en *r*. Ce tube porte un bou- en caoutchouc muni d'un trou. Dans ce trou est n tube en verre *c* muni d'une membrane en caoutchouc *a*.



Sur *c* est soudé un tube qui sera relié à la trompe en *r'*. En outre, *c* portera un bouchon ou un dispositif qui laissera glisser à frottement assez dur un tube en verre ou en métal *d'*. Ce tube touchera la membrane et la tendra plus ou moins, selon qu'il sera plus ou moins enfoncé.

Quand la trompe fonctionnera, la membrane se mettra à vibrer sous l'influence de la rentrée d'air à travers le tube *d'* et cette rentrée d'air formera le régulateur de la pression, parce qu'elle sera réglée par la membrane et la position respective du tube *d'*.

Ce petit appareil est d'une construction facile. Sa sensibilité sera fonction de la tension de la membrane en caoutchouc et de la surface de celle-ci.

(Travail fait à l'hôpital Saint-Louis, laboratoire de M. Cathelineau.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur quelques propriétés de l'aluminium; A. DITTE (*C. R.*, t. 128, p. 195; 23.1.99). — L'auteur a montré récemment (*C. R.*, t. 127, p. 919) que l'inaltérabilité de l'aluminium n'est qu'apparente et que ceci était dû à la présence d'une couche protectrice très mince, continue et imperméable, d'alumine ou d'un gaz qui revêt le métal. L'altération de l'aluminium est notablement facilitée par l'intervention de l'oxygène et de CO_2 atmosphériques. Ainsi, en faisant agir une solution de NaCl mélangée d'ac. acétique sur une lame d'aluminium en vase ouvert, lame plongée en partie seulement dans le liquide, on constate que la portion de cette lame qui est voisine de la surface du liquide est profondément corrodée. En effet l'oxygène, en se combinant à Al, dégage + 131 calories et la couche imperméable d'alumine qui recouvre, dans les circonstances ordinaires le métal, arrêtant toute action ultérieure, est, dans le cas présent, dissoute au fur et à mesure par l'acide acétique. — Une lame d'aluminium, partiellement plongée dans une solution de NaCl à 30 0/00, au libre contact de l'air, fournit du carbonate et de l'aluminate de sodium. Ce dernier corps, décomposable par l'eau, formera de la soude et de l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cristallisée. Cette action est d'autant plus lente que la solution NaCl est plus diluée. — Lorsqu'on remplace l'eau salée par de l'eau de mer qui renferme d'autres

chlorures et des bromures, les choses se passent à peu près de même. Si, après une semblable attaque, l'aluminium, retiré du quide, n'est pas convenablement débarrassé par des lavages convenables de toute trace de matière alcaline, l'attaque continuera inévitablement et, d'autant mieux, que la matière oxydée sera plus volumineuse.

G. ANDRÉ.

Oxydation biochimique du propylglycol; André KLING (*C. R.*, t. 128, p. 244; 23.1.99). — L'auteur a soumis les glycols à l'action oxydante de la bactérie du sorbose de M. G. Bertrand. On additionne un bouillon d'eau de levure, à 5 gr. d'extrait par litre, de 1^{er},5 0/0 de propylglycol pur. On stérilise à 110° et onensemence avec la bactérie du sorbose. Au bout de 20 jours, le liquide réduit à froid, et plus rapidement à chaud, la liqueur de Fehling. Le produit d'oxydation est isolé au moyen du chlorhydrate de la phénylhydrazine. L'osazone produite (fusion 144-146°) donne des résultats analytiques qui concordent avec ceux de l'osazone de l'acétol $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ décrit par Perkin et fondant à 145°. Le produit d'oxydation semble donc être l'aldéhyde pyruvique, cependant l'acétol donnerait la même osazone. Or, dans les alcools plurivalents, c'est l'une des fonctions alcooliques secondaires qui est touchée, d'après M. Bertrand; il est donc plus vraisemblable de croire que c'est l'acétol qui s'est produit. L'auteur élucidera ce point ultérieurement.

G. ANDRÉ.

BIBLIOGRAPHIE.

Traité d'analyse chimique quantitative par électrolyse;
par J. RIBAN, professeur chargé du cours d'analyse chimique
et maître de conférences à la Faculté des sciences de l'Universi-
té de Paris. Un vol. grand in-8°, de vi-304 pages avec
96 figures dans le texte. Masson et C^{ie}, Paris, 1899.

L'électricité dynamique, si répandue aujourd'hui dans la vie usuelle, s'est en outre fait une place importante dans les laboratoires : convenablement maniée, elle permet, par voie d'électrolyse, d'effectuer d'une manière sûre et rapide autant qu'élégante, une foule de séparations et dosages, mais, si l'on ne veut pas

s'exposer à des insuccès rebutants, il est absolument nécessaire d'en faire une application toujours méthodique et raisonnée. C'est surtout à la suite de la publication du grand mémoire de M. Riche et du traité de M. Classen, que l'analyse électrolytique est devenue d'un usage courant; depuis cette époque, un très grand nombre de faits sont venus enrichir la branche de la science en question et l'on s'est attaché à porter partout la précision : le besoin se faisait sentir de posséder de tous ces mémoires épars un résumé bien complet et qui ne fût pas une sèche et indigeste compilation. L'ouvrage qui vient de paraître, sorti de la plume d'un maître qui a lui-même expérimenté et perfectionné la plupart des méthodes décrites, qui, depuis plusieurs années, les a développées dans des cours publics, offre toutes les garanties nécessaires, en même temps que sa lecture est très aisée et agréable; nous pouvons lui prédire un vif succès dans les laboratoires.

M. Riban a divisé son livre en quatre parties : dans la première, il fait un substantiel exposé de toutes les notions de physique nécessaires à celui qui veut faire des analyses électrolytiques. On y trouvera la théorie de l'électrolyse, la définition aussi simple que rigoureuse des unités pratiques électromagnétiques, la description détaillée des sources d'électricité, piles et accumulateurs, les méthodes les plus précises et aussi les plus commodes pour mesurer les différences de potentiel, les intensités ou les résistances, enfin la description des divers vases où se font les électrolyses, avec le détail des dispositions relatives qu'il convient de donner aux appareils, suivant les cas. Les deux parties suivantes sont des séries de monographies soigneusement étudiées; dans la deuxième, on passe en revue successivement chacun des dosages individuels de métaux ou métalloïdes accessibles par l'électrolyse, y compris certains dosages indirects, les dosages électrolytiques par voie sèche, quelques procédés d'attaque. La troisième partie comprend la séparation quantitative des métaux ou métalloïdes les uns d'avec les autres; la quatrième partie se rapporte aux analyses spéciales industrielles ou autres et offre un choix d'essais d'alliages ou minerais usuels. Enfin des tables étendues terminent le volume; elles faciliteront considérablement tous les calculs qui peuvent se présenter au cours d'une analyse électrolytique.

L. BOURGEOIS.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 FÉVRIER 1899.

Présidence de M. HANRIOT.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. CAFFIN, 9, rue Lagrange.

Sont nommés membres non résidents :

M. LIMA ALVES (C. J.), agronome et démonstrateur de chimie à l'école polytechnique, Lisbonne ;

M. SOBRA (Amando de), agronome et directeur du laboratoire de inspection des vins et des huiles, Lisbonne ;

M. C. SACHS, fabricant de produits chimiques, chemin du Corillon, à la Plaine-Saint-Denis.

Est proposé pour être membre résident :

M. MARCH, 15, rue de Vaugirard, présenté par **MM. FRIEDEL** et **CLERMONT**.

Est proposé pour être membre non résident :

M. DELACROIX, essayeur à la garantie, Grande-Rue, à Besançon, présenté par **MM. HANRIOT** et **GENVRESSE**.

M. le Président annonce que le Congrès des Sociétés savantes ouvrira à Toulouse le mardi 4 avril, à 2 heures. Les membres de la Société qui désirent y prendre part peuvent en informer le bureau de la Société, qui leur indiquera les conditions à remplir pour y assister.

La Société a reçu :

Les Annales de la Brasserie et de la Distillerie de **M. Fernbach** ;
Les Actualités chimiques ;

Les Actes de la Société scientifique du Chili :

Roscoe Schorlemmer's ausföhrliches Lehrbuch der Chemie de Jul. Wilh. Brühl, 3^e partie, 1896, et 4^e partie, 1898 ;

Mittheilungen aus der medicinischen facultät der kaiserlich japanischen universität de Tokio, vol. IV, fac. 2 et 3.

M. HAUSSEUR parle des études qu'il a faites sur la filtration des liquides à travers des parois à structure très fine. Il montre ensuite que l'eau peut exister sous différents états au point de vue de la filtration et que, dans certains cas, elle peut filtrer à travers la même paroi avec une vitesse presque double de celle de l'eau distillée ordinaire.

M. WYROUBOFF expose, en son nom et au nom de M. Verneuil, les résultats qu'ils ont obtenus en étudiant les oxydes condensés des terres rares ; ils ont porté leurs recherches sur les oxydes complexes des terres rares et ont obtenu des composés analogues à ceux qu'ils ont décrits pour l'oxyde de cérium.

M. CAZENEUVE a obtenu très facilement, avec des rendements élevés, les carbazides ou carbodihydrazides en faisant réagir le carbonate de phénol sur l'hydrazine ordinaire, les hydrazines primaires et les hydrazines secondaires asymétriques. Les hydrazines secondaires symétriques, tertiaires ou quaternaires n'étant plus des bases, ne réagissent pas.

La carbazide de la phénylhydrazine serait un réactif extrêmement sensible des sels de cuivre et des sels de mercure, qui donnent des précipités violet et bleu très éclatants. Ce corps se combine avec les aldéhydes et donne des dérivés dont l'étude est poursuivie.

En collaboration avec M. P. Breteau, pharmacien aide-major, M. Cazeneuve a repris l'étude de la solanine des germes de pomme de terre. Il montre les divergences des chimistes sur la formule à attribuer à ce glucoside, tenant sans doute aux modes vicieux de préparation employés, qui altèrent ce produit.

Les germes sont broyés à froid avec la moitié de leur poids de chaux éteinte. Le mélange, desséché à la température ordinaire, est épuisé à froid par l'alcool à 93°.

Ce dernier, distillé dans le vide à basse température, abandonne une masse jaunâtre semicristalline qu'on lave à froid avec du sulfure de carbone, de la ligroïne et de l'éther. Le résidu, à peine jaunâtre, est mis à cristalliser deux fois dans l'alcool chaud.

La solanine obtenue se présente sous forme de petites aiguilles d'une grande blancheur, fondant à 250°, ne présentant pas les phénomènes de coloration signalés par les auteurs comme caractéristiques de la solanine.

Chauffée à 105°, elle perd sans altération 5.52 0/0 d'eau. Anhydre, elle donne à l'analyse : C, 60.80 ; H, 8.67 ; Az, 2.53 et correspond à la formule $C^{28}H^{47}AzO^{10}$.

Elle se dédouble en un sucre donnant une osazone et en un produit cristallisé fondant à 190°, sans doute le corps signalé sous le nom de solanidine. MM. Cazeneuve et Breteau étudient ces produits de dédoublement et en particulier la solanidine, sur la composition de laquelle règnent de grandes divergences.

En son nom et au nom de M. P. Breteau, M. Cazeneuve communique également de nouvelles recherches entreprises sur l'hématine ou pigment ferrugineux, provenant du dédoublement de l'hémoglobine du sang.

Il rappelle le procédé de préparation d'Hoppe-Seyler et celui qu'il a préconisé lui-même, il y a plus de vingt ans, consistant à coaguler le sang par un mélange d'alcool et d'éther, à épuiser ce coagulum par de l'éther tenant en dissolution de l'acide oxalique, puis à précipiter l'hématine par de l'éther chargé de gaz ammoniac.

Il préconise aujourd'hui la méthode suivante : Coagulation du sang en présence de son poids de sulfate de soude par chauffage à l'ébullition ; essorage de la masse et lavage avec un peu d'eau chaude pour enlever l'excès de sulfate de soude, épuisement par de l'alcool à 93° tenant en dissolution 10 grammes (1/00) d'acide oxalique ; précipitation par quelques gouttes d'ammoniaque de l'hématine au sein de la teinture, en évitant qu'elle devienne alcaline.

Le produit, lavé à l'alcool, à l'éther, à l'eau, est redissous dans l'eau ammoniacale et précipité par l'acide acétique. On lave encore à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

L'hématine séchée à 135° donne à l'analyse, pour le sang de bœuf, des chiffres concordant avec ceux obtenus autrefois par lui-même et par Hoppe-Seyler, soit : C, 64.68 ; H, 5.33 ; Az, 9.02 ; Fe, 8.81.

M. Cazeneuve montre, par l'analyse de l'hématine du sang de cheval et par celle du sang de mouton, que ces hématines sont des corps différents. Celle de cheval donne : C, 64.37 ; H, 5.38 ; Az, 10.11 ; Fe, 9.38. Celle de mouton donne : C, 64.24 ; H, 5.32 ; Az, 9.41 ; Fe, 10.65. L'azote et le fer varient donc dans ces hématines

et se rapportent sans aucun doute à des corps différents qu'on a, à tort, confondus jusqu'à ce jour.

MM. Cazeneuve et Breteau poursuivent leur étude comparative des hématines du sang des diverses espèces animales.

M. Cazeneuve termine en critiquant les travaux de Nencki et Sieber.

M. BÉHAL présente une note de MM. Friedel et Cumenge sur la carnotite. C'est un nouveau minéral découvert par M. Charles Poulot dans le comté de Montrose, au Colorado. Il est essentiellement constitué par un urano-vanadate de potassium hydraté $2U^2O^3.V^2O^5.K_2O.3H_2O$ qui renferme accessoirement du fer, de l'alumine, des traces de cuivre et de plomb et en outre une certaine proportion de métaux radiants. Le nouveau minéral est généralement mélangé à une certaine proportion de silice. MM. Friedel et Cumenge ont dédié ce nouveau minéral à M. Adolphe Carnot, membre de l'Institut, qui, récemment, a proposé de doser l'acide vanadique à l'état de vanadate d'urane qui présente une formule ayant quelque analogie avec le nouveau composé.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 17 FÉVRIER 1899

Présidence de M. CAUSSE, Vice-Président

Le procès-verbal de la dernière séance ayant été lu et adopté, la parole est à M. Seyewetz qui présente, au nom de MM. Auguste et Louis Lumière, une communication *sur l'action de la lumière aux très basses températures.*

Les auteurs, se basant sur l'atténuation des réactions chimiques sous l'influence des basses températures, ont pensé que si l'impression latente photographique était supprimée ou notablement atténuée par l'action des basses températures, on aurait pour la nature de l'image latente, un argument de plus en faveur de la théorie chimique.

Ils ont reconnu que la sensibilité des plaques au gélatino-bromure était de 350 à 400 fois plus faible à -191° qu'à la température ordinaire, que les surfaces sensibles soient plongées dans l'air

guide ou dans une atmosphère refroidie à sa température d'ébullition.

Le gélatino-bromure ne subit aucune modification et reprend sa sensibilité dès qu'on le réchauffe, à la température ordinaire ; il en est de même de l'image latente.

Les préparations photographiques subissant par la lumière une action visible, telles que les papiers au citrate d'argent, les muciges bichromatés, etc., restent inaltérés vers -191° .

Par contre, l'action des rayons X sur les plaques photographiques n'est pas modifiée à la température d'ébullition de l'air liquide.

MM. Lumière ont constaté, en outre, que les substances phosphorescentes, excitées par la lumière et portées à -191° , perdent instantanément leur propriété de luire dans l'obscurité ; le phénomène n'est pas détruit, mais seulement suspendu, car, même après plusieurs jours d'immersion dans l'air liquide, la phosphorescence se manifeste de nouveau par simple réchauffement.

En chauffant des tubes scellés renfermant des sulfures de baryum, de calcium et de zinc pour éteindre toute trace de phosphorescence, puis les plongeant dans l'air liquide, dans l'obscurité, MM. Lumière ont constaté que la basse température n'empêchait pas l'absorption de la lumière, car dès qu'on réchauffait ces corps, ils luisaient plus vivement que s'ils avaient été excités à la température ordinaire. En opérant dans ces conditions, ils ont même pu constater la phosphorescence de certaines substances telles que le sucre, le verre, le papier, qui ne sont pas phosphorescentes quand on les excite à la température ordinaire.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 46. — Sur un mode de formation du cyanure cuivreux ; par M. Henri VITTENET.

Nous chauffons en tube scellé, à $180-185^{\circ}$ pendant 2 heures :

Acétate neutre de cuivre	15 grammes
Ammoniaque à 21° B.....	30 —

Le liquide est décoloré presque entièrement et tient en suspension un mélange de paillettes très fines de cuivre métallique et de

lamelles cristallines blanches opaques. A l'ouverture du tube, nous ne constatons pas de pression. Nous filtrons en nous aidant du vide. Le liquide se colore immédiatement en bleu. Nous lavons le précipité sur un filtre, avec de l'eau pure, jusqu'à ce qu'il soit entièrement décoloré, et nous le faisons digérer avec de l'eau acidulée par SO^4H^2 , de façon à dissoudre le cuivre métallique.

Il reste ainsi des lamelles blanches, opaques, qui, chauffées au rouge, sur une lame de platine, laissent un dépôt rouge de cuivre; elles sont solubles dans HCl étendu à l'ébullition, dans le cyanure de potassium, insolubles dans SO^4H^2 étendu et bouillant, solubles dans AzO^3H en donnant un liquide vert, soluble dans l'ammoniaque concentrée et bouillante en donnant un liquide bleu. Elles dégagent AzH^3 par calcination avec de la chaux sodée. Bref, nous avons identifié ce corps, avec du cyanure cuivreux obtenu par précipitation, en additionnant de cyanure de potassium une dissolution chlorhydrique de chlorure cuivreux.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

(I) Matière, $0^{\text{gr}}, 3064$; H^2O , $0^{\text{gr}}, 0112$; CO^2 , $0^{\text{gr}}, 1475$; CuO , $0^{\text{gr}}, 2674$ — (II) Matière, $0^{\text{gr}}, 2185$; Az , 29 cc. à 19° ; pr., 763 mm 35 à 19° — Soit en centièmes, (I) trouvé : C, 13.12; H, 0.40; Cu, 69.79 — (II) Az , 15.27 — Calculé pour $\text{Cu}^2\text{C}^2\text{Az}^2$; C, 13.48; H, 0.00; Cu, 70.78; Az , 15.73.

Le liquide coloré en bleu, provenant de la réaction, est additionné de 100 cc. d'alcool à 93° et mis à cristalliser au froid sous une cloche à dessiccation. Il se dépose des aiguilles bleues qui ont donné toutes les réactions du carbonate de cuivre.

Le groupe cyanogène se forme par soudure de l'azote ammoniacal et du carbone acétique.

L'équation théorique est difficile à exprimer en tenant compte du cuivre et du carbonate de cuivre constatés. Sans doute, se forme-t-il d'autres produits qui nous ont échappé.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Cazeneuve.)

N° 47. — Sur quelques combinaisons de l'acide titanique avec l'acide sulfurique; par M. BLONDEL.

I. — Combinaisons formées avec l'acide sulfurique concentré.

Mertz a montré qu'une solution d'acide titanique dans l'acide sulfurique, rapidement évaporée, laisse un produit gommeux dont la composition répond à la formule $\text{TiO}^2.\text{SO}^3$.

Dans des conditions un peu différentes, nous avons pu préparer

deux combinaisons cristallisées de l'acide titanique avec l'acide sulfurique.

La dissolution sulfurique d'acide titanique, chauffée en vase clos, se prend en effet à 120° en une masse de cristaux d'aspect soyeux solubles dans l'eau aiguillée d'HCl, présentant la composition $2\text{TiO}^2.3\text{SO}^3.3\text{H}^2\text{O}$.

Si l'on continue à élever la température jusqu'à 225°, le dépôt se transforme en cristaux rhomboédriques lentement décomposables par l'eau en sulfate basique et acide sulfurique et répondent par leur composition à la formule $\text{TiO}^2.\text{SO}^3$; sous l'action prolongée de la température de 225°, la totalité de l'acide titanique abandonne la liqueur et passe dans les cristaux.

Lorsque l'on cherche à dissoudre le rutile dans l'acide sulfurique concentré, si on laisse la température s'élever au-dessus de 225°, le minéral se recouvre d'un enduit de sulfate qui le protège contre une attaque complète. Cette observation explique les difficultés que l'on rencontre pour dissoudre le rutile même porphyrisé, dans l'acide sulfurique. H. Rose prescrit d'étendre l'acide sulfurique de son volume d'eau, ce qui diminue l'énergie de l'acide, mais évite l'élévation de la température et par suite la formation de l'enduit. On peut avantageusement faire usage d'acide concentré, à la condition d'opérer dans une étuve à température ne dépassant pas 200°.

II. — *Combinaisons formées dans l'acide sulfurique dilué.*

1° Une dissolution en proportion quelconque d'acide titanique dans l'acide sulfurique concentré, étendue de son poids d'eau, précipite à toute température à partir de 100°, de longues aiguilles facilement sol. dans l'eau, ayant pour composition $\text{TiO}^2.\text{SO}^3.2\text{H}^2\text{O}$.

2° Une dissolution de 0,5 p. d'acide titanique dans 1 p. d'acide sulfurique concentré, étendue de 1,5 p. de son poids d'eau précipite des sulfates d'acide titanique de composition variable suivant la température et qui répondent : à la température de 100°, à la formule $2\text{TiO}^2.\text{SO}^3 + \text{Aq}$; à la température de 130°, à la formule $\text{TiO}^2.2\text{SO}^3 + \text{Aq}$.

3° Une solution en proportion quelconque d'acide titanique dans l'acide sulfurique concentré, moyennement étendue d'eau (2 à 10 p.) dépose jusqu'à 175° des sulfates et à 175° de l'acide titanique anhydre et cristallisé.

4° Une solution en proportion quelconque d'acide titanique dans l'acide sulfurique concentré, fortement diluée (100 à 1,000 p. d'eau) précipite à la température ordinaire, mais lentement, le

composé bien défini $5\text{TiO}^2.\text{SO}^3.5\text{H}^2\text{O}$ et à 100° de liquide titanique retenant comme on le sait, des traces d'acide sulfurique que des lavages prolongés ne peuvent lui enlever.

5° En outre, une solution sulfurique d'acide titanique diluée puis additionnée d'une petite quantité d'aminoniacque, laisse déposer par évaporation dans le vide des cristaux appartenant au système cubique et présentant l'hémiédrie tétraédrique. Ils répondent à la formule $2\text{TiO}^2.\text{SO}^3.\text{AzH}^3\text{O}.3\text{H}^2\text{O}$. Ces cristaux sont lentement décomposables par l'eau et s'effleurissent à l'air.

N° 48. — Sur les chlorures et bromures doubles de l'uranium;
par M. J. ALOY.

Chlorures doubles uraneux alcalins. — Le chlorure uraneux UCl^4 et le bromure uraneux UBr^4 ont une grande tendance à s'unir aux chlorures et bromures des autres métaux. Néanmoins, le seul composé de cet ordre connu, jusqu'à ce jour, est le chlorure double d'uranium et de sodium $\text{UCl}^4.2\text{NaCl}$ qui a permis à M. Moissan d'obtenir l'uranium métallique pur (1). Ce composé se prépare par l'action directe des vapeurs de chlorure uraneux sur le chlorure de sodium fondu et chauffé au rouge sombre. J'ai préparé, de la même façon, des combinaisons du chlorure uraneux avec les chlorures de potassium et de lithium. L'expérience s'effectue dans un tube de verre de Bohême placé sur une grille à analyses : le chlorure uraneux est produit à l'une des extrémités du tube par l'action du chlore sur du carbure d'uranium et dirigé sur le chlorure alcalin bien desséché et placé dans une série de nacelles chauffées au rouge sombre. Dans ces conditions, le chlorure UCl^4 se fixe sur le chlorure alcalin contenu dans la première nacelle et bientôt la masse fond par suite de la formation du chlorure double, puis l'action s'étend successivement aux autres nacelles.

On pourrait dans cette expérience remplacer le carbure d'uranium par un mélange d'oxyde d'uranium et de charbon ; il serait, dans ce cas, nécessaire d'élever fortement la température du mélange et par suite d'opérer dans un tube de verre vert peu fusible protégé par une enveloppe de clinquant.

Quel que soit le mode de préparation, les composés ainsi formés correspondent aux formules



Ils diffèrent peu comme aspect du chlorure double de sodium

(1) *Comptes rendus*, t. 122, p. 1089.

lécrit par M. Moissan. Colorés en vert pâle au moment de leur ornementation, ils deviennent bientôt vert foncé au contact de l'air dont ils absorbent l'humidité. Bien moins altérables que le chlorure uraneux, ces chlorures doubles sont cependant très avides d'eau ; leur dissolution d'un beau vert s'effectue avec élévation de température et possède une forte réaction acide. Très étendue et légèrement chauffée, cette solution brunit comme celle de chlorure uraneux ; elle s'oxyde lentement à l'air, il faut plusieurs jours pour que l'oxydation soit complète. Évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique, elle laisse déposer, même en présence d'un excès de chlorures uraneux, des cristaux de chlorure alcalin et une masse verte incristallisable et soluble dans l'eau. Ce résultat qui est dû à la dissociation du composé par l'eau avec mise en liberté d'acide chlorhydrique explique les insuccès des auteurs qui ont essayé de préparer les chlorures doubles par le mélange des composants. L'alcool ordinaire exerce aussi une action dissociante et donne une solution verte qui ne tarde pas à jaunir en s'oxydant : exposée à la lumière solaire, cette solution devient rapidement brune. Les chlorures doubles uraneux alcalins sont très solubles dans l'acide acétique.

Chlorures doubles uraneux alcalino-terreux. — Les chlorures alcalino-terreux possèdent également la propriété de s'unir dans les mêmes conditions au chlorure uraneux. Toutefois, l'expérience demande certaines précautions : il est nécessaire pour avoir un composé défini de dessécher ces chlorures dans un courant d'acide chlorhydrique sec et de ne pas trop élever la température des nacelles ; en opérant ainsi, le chlorure uraneux se fixe sur le chlorure alcalino-terreux pour donner un composé fusible correspondant à la formule $UCl^4.M''Cl^2$ où M'' représente le métal alcalino-terreux : baryum, calcium, strontium. Ces chlorures doubles possèdent une coloration verte plus foncée que celle des composés alcalins correspondants. Comme ces derniers, ils sont dissociés par l'eau et refusent de cristalliser par évaporation dans le vide sec.

Bromures doubles uraneux. — Le bromure uraneux UBr^4 forme également avec les bromures alcalins des bromures doubles. J'ai obtenu les combinaisons de potassium et de sodium en faisant agir la vapeur de bromure uraneux sur le bromure alcalin chauffé au rouge.

Le bromure UBr^4 est produit par l'action du brome pur et desséché avec le plus grand soin, au moyen du chlorure de calcium, sur un mélange à parties égales d'oxyde vert d'uranium et de

charbon. L'expérience se fait dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif ou dans un tube de verre très peu fusible protégé par une enveloppe de clinquant dans la partie qui contient le mélange : le brome est entraîné par un courant d'acide carbonique sec ; dès que les vapeurs de bromure uraneux apparaissent, on active le courant gazeux, le bromure entraîné se fixe sur le bromure alcalin qu'il colore, puis la masse fond et, si l'expérience est suffisamment prolongée, les composés produits correspondent aux formules



Ces bromures sont colorés en vert plus foncé que les chlorures correspondants et possèdent des propriétés analogues.

Dans ces expériences je n'ai pas pu me servir de carbure d'uranium qui décompose l'acide carbonique en donnant de l'oxyde uranique.

Les bromures alcalino-terreux de baryum, calcium et strontium, fixent également le bromure uraneux.

Chlorures doubles d'uranyle. — Les chlorures doubles d'uranyle et des métaux alcalins qui n'ont été préparés jusqu'ici que par voie humide peuvent aussi s'obtenir par action directe. En dirigeant un courant de chlore sec sur du protoxyde d'uranium légèrement chauffé, on obtient le chlorure d'uranyle : si l'on élève la température dès que la transformation de l'oxyde est complète et que l'on augmente le dégagement de chlore, le chlorure d'uranyle peut être entraîné et fixé sur les chlorures alcalins avec lesquels il donne des composés fusibles d'un beau jaune d'or dont je poursuis l'étude.

Dans une prochaine communication je me propose de compléter l'histoire de ces composés et d'indiquer quelques autres combinaisons complexes de l'uranium.

(Travail fait au laboratoire du professeur Sabatier.
à l'Université de Toulouse.)

N° 49. — Sur le tungstène cristallisé ; par M. L.-A. HALLOPEAU.

Dans un précédent mémoire (1), j'ai montré que l'électrolyse du paratungstate de lithium, au moyen d'électrodes en platine, permet d'obtenir du tungstène cristallisé, mélangé avec une certaine quantité de platine. J'ai répété cette expérience en prolongeant légèrement la durée de l'électrolyse et en employant un courant d'intensité

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 49, p. 937.

u plus faible (2.6 ampères et 15 volts) ; la masse fondue a été mise à un refroidissement aussi lent que possible, puis traitée successivement par l'eau, l'acide chlorhydrique et la lithine, comme déjà indiqué. Dans ces conditions, on obtient des aiguilles de tungstène pouvant atteindre 4 mm. de longueur, et qu'il est possible d'isoler à l'état de pureté en les prenant une à une. Leur poids m'a donné : tungstène, 99.64.

Il est donc facile de préparer par l'électrolyse du paratungstate de lithium une petite quantité de tungstène pur, cristallisé en fines aiguilles. Ces cristaux ont un éclat métallique gris d'acier ; ils ne sont pas magnétiques.

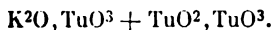
Chauffé au rouge dans un courant d'oxygène, le tungstène brûle et se transformant en acide tungstique. Cet acide tungstique est obtenu pur et a conservé la forme des cristaux de tungstène. On a observé de même la production d'acide tungstique cristallisé à la combustion dans l'oxygène du bioxyde de tungstène cristallin dont j'ai fait connaître la préparation dans un mémoire précédent (1). Ces faits sont analogues à celui qu'on observe toutes les fois que l'acide tungstique est préparé par calcination d'un tungstate d'ammoniaque cristallisé ; l'acide obtenu semble lui-même cristallisé.

L'électrolyse du paratungstate de lithium avec des électrodes en platine iridié ne m'a pas donné de bons résultats. En effet, l'oxygène, qui se dégage à l'électrode positive forme, avec celle-ci, du bioxyde d'iridium. Après traitement du produit de l'électrolyse par l'eau, l'acide chlorhydrique et la lithine, il reste des cristaux prismatiques de couleur bleu foncé, renfermant de l'iridium, et riches en acide tungstique. Ce corps semble donc être une combinaison d'acide tungstique et de bioxyde d'iridium ; il est mélangé avec une petite quantité de tungstène cristallisé et un peu de platine.

(Travail fait au laboratoire de chimie générale de la Sorbonne.)

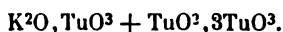
N° 50. — Sur un tungstate tungsto-potassique ; par M. L.-A. HALLOPEAU.

J'ai établi précédemment (2) que l'hydrogène réduit le paratungstate de potassium, en donnant une combinaison de formule

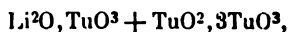


On obtient un bronze de tungstène de composition différente en

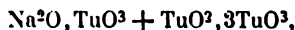
réduisant le tungstate acide de potassium par l'étain. L'expérience se fait très facilement en chauffant pendant une heure du paratungstate de potassium avec un petit morceau d'étain ; l'opération doit être effectuée dans un creuset en porcelaine, porté dans un four à moufle à une température suffisante pour fondre le tungstate. La masse fondue est traitée successivement par l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique concentré et une solution bouillante de carbonate de potassium à 50 %. Après un dernier lavage à l'eau chaude, il reste une matière pulvérulente, de couleur bleu très foncé. Au microscope, on reconnaît que cette substance est constituée par des cristaux prismatiques ; ils répondent à la formule :



Par sa constitution, ce corps se rapproche du tungstate tungstolithique

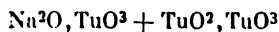


que j'ai étudié dans un travail antérieur (1), et du tungstate tungstosodique



qui se présente en cristaux bleus, prismatiques, comme les précédents, et qui a été obtenu par Philipp en fondant avec de l'étain pendant peu de temps un tungstate acide de sodium.

Mais il faut avoir soin, pour préparer ces corps, de ne pas prolonger l'action de l'étain sur le tungstate acide en fusion. Philipp a montré que si l'on maintient pendant longtemps en fusion tranquille de l'étain avec du tungstate acide de sodium, on ne retrouve plus la même combinaison. C'est le sel de Wöhler



qui prend naissance ; cette remarque avait déjà été faite antérieurement par Wright.

En examinant avec soin le tungstate tungsto-potassique préparé par l'étain, on observe parfois aussi quelques prismes rouges violacés, semblables aux cristaux obtenus par réduction au moyen de l'hydrogène ; mais ils sont en quantité excessivement petite. J'ai cherché en vain à les obtenir en proportion plus notable par une action prolongée de l'étain sur le paratungstate de potassium fondu. Si on augmente la durée de l'expérience, il se produit une réduc-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 19, p. 953.

tion totale du sel de potassium ; au bout de six heures de chauffe, j'ai trouvé une poudre grisâtre formée par un mélange de tungstène métallique et de bioxyde d'étain cristallisé.

(Travail fait au laboratoire de chimie générale de la Sorbonne.)

N° 51. — Sur la décomposition de l'oxyde de carbone en présence des oxydes métalliques; par M. O. BOUDOUARD.

H. Sainte-Claire Deville a montré, à l'aide du tube chaud-froid, que l'oxyde de carbone se dissociait en donnant de l'acide carbonique et du charbon; il a de plus établi la proposition en apparence paradoxale que l'oxyde de carbone, en présence du charbon au rouge, se transformait partiellement en acide carbonique et charbon (1).

Le fer, et surtout le fer divisé, semblent favoriser cette décomposition : Stammer a observé le premier (2) qu'en faisant passer, au-dessous du ramollissement du verre, de l'oxyde de carbone sur de l'oxyde de fer, on avait, à côté du fer réduit, une quantité considérable d'un charbon volumineux, uniformément imprégné de fer.

Caron (3) et Lothian Bell (4) ont fait des remarques analogues. Mais, contrairement aux résultats de Deville et de Gmelin, Lothian Bell a conclu que la chaleur seule ne dissocie pas l'oxyde de carbone; Sainte-Claire Deville aurait précipité le charbon de l'oxyde de carbone dans un point où la réoxydation n'était pas possible. Pour que le phénomène ait lieu, il faut agir en présence d'oxydes métalliques, les oxydes de fer, de nickel et de cobalt donnant les meilleurs résultats.

Avec les autres oxydes métalliques, en opérant pendant des temps plus ou moins longs, à des températures variant de la fusion du zinc au rouge, Lothian Bell a observé les faits suivants :

- 1° Avec le titane, le métal apparaît imprégné de charbon;
- 2° Avec le cuivre et le plomb, pas de dépôt de carbone et réduction de l'oxyde à l'état de métal;
- 3° Avec le manganèse, pas de dépôt de carbone et réduction à l'état de protoxyde;
- 4° Avec le zinc, le chrome, l'étain et le silicium, rien.

1. *Comptes rendus*, t. 59, p. 873; t. 60, p. 317.

2. *Ann. de Poggendorff*, 1851, t. 81, p. 135.

3. *Comptes rendus*, t. 52, p. 1190.

4. *Chem. Soc.*, juin 1869; *Iron and Steel Institute*, 1871, t. 1, p. 85.

MM. Schlagdenhauffen et Pagel semblent croire au contraire que le dépôt de carbone a lieu avec tous les oxydes, en particulier avec l'oxyde de plomb (*C. R.*, t. 128, p. 311). Or, si l'on se reporte aux expériences 387 et 388 de Lothian Bell, qui ont été faites avec de l'oxyde de plomb obtenu par calcination du nitrate, soit à la température de la fusion du zinc, soit au rouge, on constate qu'il n'a été observé aucun dépôt de carbone.

L'action de l'oxyde de carbone sur les oxydes de cuivre et de plomb, qui est si simple puisqu'il n'y a qu'un phénomène de réduction, est beaucoup plus complexe sur les oxydes de fer, de nickel et de cobalt.

Dewille a de plus constaté qu'en soumettant à un courant d'oxyde de carbone un faisceau de fils de clavecin placé dans un tube de porcelaine chauffé seulement sur une petite longueur, de sorte que le milieu est à 1300° et les extrémités à 400°, celles-ci se recouvrent seules de carbone, les parties portées au rouge se transformant en acier.

Grüner (1) a émis l'opinion que le charbon ferrugineux obtenu par la réduction de l'oxyde de fer par l'oxyde de carbone contient toujours une certaine proportion d'oxyde de fer non décomposé, et que l'oxyde de carbone pur ne peut pas déposer du charbon sur le fer pur. Si cet effet se produit, il doit être attribué à la présence préalable du gaz carbonique dans l'oxyde de carbone ou du sesquioxyde de fer dans le fer.

D'après M. Berthelot, qui a étudié l'action de la chaleur sur l'oxyde de carbone (2), l'apparition même de l'acide carbonique, à dose comparable, soit au rouge, soit à 550°, tantôt avec production de charbon, tantôt sans dépôt de cet élément, ne laisse guère de doute sur le mécanisme même de la décomposition. Ce n'est pas une dissociation simple; mais la décomposition doit être précédée par une polymérisation, le produit condensé se séparant aussitôt en acide carbonique et sous-oxydes. Le mécanisme de cette transformation singulière rentrerait dès lors dans les mêmes lois que les polymérisations et décompositions pyrogénées des carbures d'hydrogène.

Peu d'expériences ont été faites au point de vue quantitatif. Lothian Bell a donné un très grand nombre de déterminations relatives aux quantités de charbon se déposant sur des poids connus d'oxydes métalliques, à différentes températures; mais il

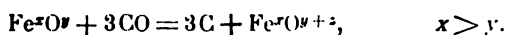
(1) *Comptes rendus*, t. 73, p. 28; t. 74, p. 226.

(2) *Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 24, p. 126; *Comptes rendus*, t. 112, p. 394.

n'a pas recherché les proportions d'acide carbonique et d'oxyde de carbone qui se formaient.

J'ai pensé qu'il serait intéressant de reprendre cette question : au point de vue théorique, la réaction $2\text{CO} = \text{CO}^2 + \text{C}$ rentre dans la classe des phénomènes réversibles; au point de vue pratique, elle joue un rôle important dans la marche des gazogènes. La décomposition de l'oxyde de carbone explique en effet pourquoi il est impossible, surtout aux basses températures, d'obtenir ce gaz sans acide carbonique, ce qui est la règle dans les gaz pauvres industriels, et elle rend compte également des dépôts de suie dans les conduites et les collecteurs des gazogènes. De plus, dans la métallurgie du fer, il pourra être utile d'avoir des données numériques sur la décomposition de l'oxyde de carbone en présence de l'oxyde de fer à différentes températures.

Les expériences de Lothian Bell relatives à la décomposition de l'oxyde de carbone en présence des oxydes métalliques ont montré que la température la plus favorable au dépôt de carbone est 400-450°. D'après ce savant, la différence d'importance observée dans les dépôts de charbon avec les différents oxydes de fer tient probablement à une différence de structure, due elle-même à la différence de température à laquelle on a calciné les minerais; de plus, le phénomène de désoxydation du minerai et celui du dépôt de charbon ne peuvent pas commencer à la même température. Lothian Bell pensa alors que la formule de réaction devait être celle-ci :



Si l'action de l'oxyde de carbone sur Fe^2O^3 est considérée en plusieurs temps, on a un mélange de fer, de carbone, d'un oxyde inconnu Fe^xO^y , et il y a production d'une série de réactions très complexes entre les corps en présence. D'après Lothian Bell, il y aurait en effet tendance aux réactions suivantes :

1° Action de CO sur Fe^xO^y donnant CO^2 et un oxyde inférieur de fer;

2° Réaction de cet oxyde inférieur sur CO donnant Fe^xO^y et dépôt de carbone;

3° Action du carbone sur Fe^xO^y donnant le métal, l'oxyde inférieur et un mélange de CO et CO^2 ;

4° Action du fer métallique sur CO donnant Fe^xO^y , ou l'oxyde inférieur, et mettant du carbone en liberté;

5° Action de CO^2 sur le carbone, le fer métallique et l'oxyde inférieur.

Il y aurait alors différents équilibres entre toutes ses réactions.

Dans ce mémoire, je donnerai les résultats de recherches effectuées sur les oxydes de fer, de nickel et de cobalt, à la température de 445° , facile à obtenir; j'ai fait varier successivement les quantités d'oxydes métalliques mis en réaction et la durée de contact entre l'oxyde métallique et l'oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone est obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le formiate de soude; le gaz produit, contenant 95 à 97 0/0 d'oxyde de carbone pur, est recueilli dans des gazomètres de Regnault. Avant d'être mis en réaction, il traverse une colonne de cuivre de 25 cm. de longueur chauffé au rouge, un flacon de potasse et un tube en U contenant des pastilles de potasse. Un tube témoin à eau de baryte indique que l'oxyde de carbone est complètement privé de gaz carbonique avant d'arriver aux tubes desséchants à ponce sulfurique.

Les oxydes métalliques sont employés à un état très divisé, la ponce étant prise comme support (cette ponce, imbibée de nitrate, est calcinée au rouge); ils sont contenus dans des tubes en verre de 15 mm. de diamètre intérieur et de 60 à 70 mm. de longueur, étirés en pointe à chaque extrémité. Ces tubes sont mis en communication avec l'oxyde de carbone. Lorsque les oxydes métalliques sont complètement réduits et qu'il y a eu dépôt de charbon (il faut environ une heure de passage du gaz pour arriver à ce résultat), on ferme le tube et on le laisse chauffer pendant un temps plus ou moins long. L'expérience terminée, on retire le tube du bain de soufre, et on extrait les gaz à l'aide de la pompe à mercure; on les analyse ensuite.

Il faut avoir soin de faire l'extraction des gaz, le tube étant encore chaud: il y a à craindre en effet la formation des combinaisons métalliques de carbone que l'oxyde est susceptible de fournir (fer-carbonyle, nickel-carbonyle, et très probablement cobalt-carbonyle) (1). J'ai pu constater le fait sur des tubes contenant de l'oxyde de nickel qui avaient été fermés au mois d'août 1898 et qui n'ont été ouverts qu'au mois d'octobre suivant: les grains de ponce contenus dans ce tube, étant chauffés, ont donné lieu à la formation d'un enduit métallique, dû à la décomposition

(1) MOND, LANGER et QUINCKE, *Chem. Soc.*, t. 57, p. 749. — BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. 112, p. 1313. — MOND et QUINCKE, *Chem. Soc.* t. 58, p. 601. — MOND et LANGER, *Chem. Soc.*, t. 59, p. 1090.

du nickel-carbonyle formé par refroidissement (la température la plus favorable à la production du nickel-carbonyle est environ 50°).

I. — Les essais ont porté sur des quantités d'oxydes métalliques variant dans le rapport de 30 à 1 ; les temps de chauffe ont été au minimum de 8 minutes, au maximum de 7 heures. Les résultats obtenus ont été les suivants :

QUANTITÉS d'oxydes métalliques.	8 m.		40 m.		64 m.		80 m.		3 h.		6 h.		7 h.	
	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.
Oxyde de fer :														
0 ^{gr} ,0673	30.2	69.8	57.4	42.6	"	"	87.0	13.0	94.8	5.2	100	"	"	"
0 ^{gr} ,224	16.1	83.9	"	"	62.9	37.1	"	"	"	"	"	"	100	"
0 ^{gr} ,222	2.9	97.1	"	"	36.6	63.4	"	"	"	"	52.3	47.7	"	"

QUANTITÉS d'oxydes métalliques.	8 m.		60 m.		2 h.		4 h. 15 m.	
	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.
Oxyde de nickel :								
0 ^{gr} ,15	100	"	"	"	"	"	"	"
0 ^{gr} ,05	90.9	9.1	100	"	"	"	"	"
0 ^{gr} ,005	25.9	74.1	88.4	11.6	95.3	3.7	100	"
Oxyde de cobalt :								
0 ^{gr} ,15	100	"	"	"	"	"	"	"
0 ^{gr} ,05	89.7	10.3	100	"	"	"	"	"
0 ^{gr} ,005	47.6	52.4	81.2	18.8	93.9	6.1	100	"

Ces nombres indiquent les quantités pour 100 d'acide carbonique formé et d'oxyde de carbone non décomposé.

L'ensemble de ces résultats montre que la réaction de décomposition de l'oxyde de carbone est fonction du temps, et qu'elle dépend aussi de la quantité d'oxyde métallique présent. Avec les oxydes de nickel et de cobalt, il faut un temps beaucoup moins long qu'avec l'oxyde de fer pour arriver à la décomposition totale. Dans la troisième série d'expériences faites avec l'oxyde de fer, au bout de 6 heures de chauffe, la décomposition n'est pas totale ; mais il n'est pas douteux qu'au bout d'un temps suffisamment long, on arriverait à un résultat identique à celui observé dans les autres cas.

II. — Dans les expériences mentionnées précédemment, tant pour l'oxyde de fer que pour les oxydes de nickel et de cobalt, les quantités de charbon déposé au moment de la fermeture des tubes

étaient du même ordre de grandeur que les quantités des oxydes métalliques mis en réaction. Dans une deuxième série d'expériences, j'ai pris du charbon de bois calciné dans un courant de chlore pour enlever l'hydrogène qu'il peut contenir; ce charbon débité en morceaux de la grosseur d'une noisette, a été imprégné d'une solution d'azotate de fer, de nickel ou de cobalt, et calciné. Je me trouvais alors en présence de grandes quantités de charbon relativement aux quantités d'oxydes : pour le fer, le rapport du poids du charbon à celui de l'oxyde était 13; pour le nickel et le cobalt, ce rapport était égal à 9.

Les expériences ont été conduites de la même façon que précédemment, et à la même température de 445°, les résultats obtenus ont été les suivants :

QUANTITÉS d'oxydes métalliques.	8 m.		6 h.	
	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.
Oxyde de fer :				
0 ^{gr} , 244	33.3	66.7	84.1	15.9
0 ^{gr} , 008	7.9	92.1	79.7	20.3
QUANTITÉS d'oxydes métalliques.	8 m.		4 h. 15 m.	
	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.
Oxyde de nickel :				
0 ^{gr} , 244	64.0	36.0	99.1	0.9
0 ^{gr} , 0138	25.3	92.1	65.4	34.6
Oxyde de cobalt :				
0 ^{gr} , 417	96.4	3.6	96.8	1.2
0 ^{gr} , 0139	17.4	82.6	84.4	15.6

La marche du phénomène est donc la même : on arriverait à une décomposition totale de l'oxyde de carbone en prolongeant suffisamment le temps de chauffe; avec les oxydes de nickel et de cobalt, il faut encore un temps moins long qu'avec l'oxyde de fer pour arriver aux mêmes résultats. Remarquons cependant, d'une manière générale, qu'il y a un ralentissement de phénomène et que, toutes choses égales d'ailleurs, on atteint beaucoup moins vite dans cette deuxième série d'expériences, la décomposition complète de l'oxyde de carbone mis en réaction.

(Travail fait au Collège de France, laboratoire de M. le prof. Le Chatelier)

**N° 52. — Sur la formation des acétals du glycol ;
par M. Albert VERLEY.**

On a l'habitude de considérer l'acétalisation comme un phénomène du même ordre que l'éthérification. Cela n'est pas exact, du moins en ce qui concerne les acétals du glycol : tandis que l'éthérification se produit difficilement, d'une manière incomplète en présence de l'eau, l'acétalisation se fait parfaitement en solution même étendue.

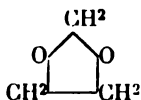
Dans le cas du phénylglycol, comme je viens de le montrer pour le jasmal et ses homologues, la présence de l'eau est absolument nécessaire, et si on a recours au procédé ordinaire qui consiste à chauffer le phénylglycol avec une aldéhyde exempte d'eau, avec ou sans la présence d'une petite quantité d'un déshydratant, tel que le chlorure de zinc le chlorure ferrique, etc., on n'obtient que des produits de polymérisation de l'acétal cherché.

Au contraire, en présence de l'eau la condensation est si facile que dans certains cas, comme par exemple le cas de l'aldéhyde isobutylique, elle se fait entièrement à froid en présence de beaucoup d'eau, avec des rendements théoriques.

J'ai voulu étendre ce fait dans la série grasse et j'ai constaté que l'acétalisation se faisait également très bien en solution aqueuse pour la préparation de l'acétal méthylénique, éthylidénique et isobutylidénique du glycol éthylique.

Cependant, dans le cas du glycol, les rendements sont moins élevés si on opère en solution étendue, et il y a avantage à opérer avec un acide concentré et à substituer l'acide phosphorique sirupeux à l'acide sulfurique, qui est un agent trop brutal.

Préparation de l'acétal méthylénique du glycol



Ce corps a été obtenu pour la première fois par MM. Trillat et Cambier (*Bull. Soc. chim*, 1894, p. 752) en faisant agir le trioxyméthylène sec sur le glycol en présence d'une trace de chlorure ferrique.

On peut le préparer très avantageusement en chauffant : 100 gr. de glycol, 50 gr. d'aldéhyde formique à 40 0/0, 50 gr. d'acide phosphorique sirupeux. On maintient quelques instants au bain-marie,

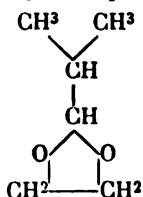
on entraîne à la vapeur d'eau et on obtient un corps bouillant à 78° sous la pression ordinaire et d'une odeur éthérée et poivrée.

Acétal éthylidénique du glycol.

Ce corps a été préparé pour la première fois par Wurtz, qui l'a obtenu en chauffant pendant longtemps en tube scellé un mélange de glycol et d'aldéhyde éthylique. On peut le préparer beaucoup plus simplement de la manière suivante :

On introduit dans un matras molécules égales de glycol et d'aldéhyde éthylique, on y ajoute 80 gr. d'acide phosphorique sirupeux et 5 gr. d'eau. On chauffe au bain-marie. Il vient surnager bientôt une légère couche, et quand la couche n'augmente plus on la décante, on l'agite à plusieurs reprises avec une solution de bisulfite à 15° Baumé, qui dissout l'aldéhyde éthylique en excès, puis on rectifie le produit. Il bout à 82°.

Acétal isobutylidénique du glycol

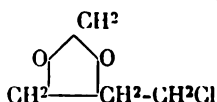


On mélange molécules égales de glycol et d'aldéhyde isobutylique, puis on y ajoute assez d'acide phosphorique sirupeux pour obtenir une solution limpide. On additionne d'un peu d'eau, jusqu'à commencement de trouble, et on chauffe au bain-marie. Il surnage bientôt une couche légère qui, débarrassée de l'aldéhyde butylique en excès par le bisulfite de soude, est rectifiée.

Le corps obtenu se présente sous forme d'un liquide très fluide, très mobile, ayant une odeur éthérée particulière et peu agréable, et qui bout à 122-123° à la pression ordinaire. Densité à 15° = 0,9459.

Analyse. — Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^3$: C, 62.06 ; H, 10.34 — Trouvé : C, 62.27 ; H, 10.47.

Acétal méthylénique de la monochlorhydrine de glycérine



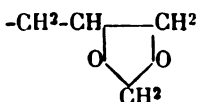
On chauffe 50 gr. de monochlorhydrine, 100 gr. d'aldéhyde

formique à 40 0/0, 50 gr. d'acide phosphorique, et on distille au bain d'huile.

Le distillat présente deux couches : la couche inférieure est constituée par l'acétal cherché, liquide mobile, plus lourd que l'eau, d'une odeur rappelant celle du rhum ; il bout à 126° sous 750 mm. Densité à 0° = 1,279.

Analyse. — Théorie : Cl, 28.94 — Trouvé : Cl, 28.72.

On ne peut pas obtenir par l'action de ce corps sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium, la substitution du reste



pour obtenir l'acétal de glycol aromatique homologue du jasmal.

(Travail fait au laboratoire de la Société anglo-française des parfums, à Courbevoie.)

N° 53. — Données thermiques relatives à l'acide normal butyl-malonique, par M. G. MASSOL.

L'acide a été préparé par l'action de l'iodure de butyle normal sur l'éther malonique sodé. Purifié par cristallisation, puis séché à la température ordinaire sur l'acide sulfurique, il est anhydre. Son point de fusion est + 98°,5.

A. *Chaleur de dissolution dans l'eau.* — L'acide anhydre se dissout dans l'eau avec absorption de chaleur. 1 moléc. ($p_m = 160$ gr. dans 4 litr.) = $-3^{\text{Cal}},98$ (à + 15°).

B. *Chaleurs de neutralisation par la potasse* (vers 15°):

$\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^4$ diss. + KOH diss. = $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^4\text{K}$ diss.	$+14,53^{\text{Cal}}$
$\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^4\text{K}$ diss. + KOH diss. = $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^4\text{K}^2$ diss.	$+13,47$
$\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^4$ diss. + 2 KOH diss. = $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^4\text{K}^2$ diss.	$+28,00$

Le sel neutre de potassium, légèrement déliquescent comme tous ses homologues, se déshydrate lentement à 130°. Ce sel anhydre se dissout rapidement dans l'eau avec dégagement de chaleur ($p_m = 236$ gr. dans 8 litr.) = $+5^{\text{Cal}},00$.

C. *Chaleur de formation du sel neutre de potasse solide.* — La chaleur de formation du sel neutre solide à partir de l'acide et de la base solides, calculée par les données ci-dessus, est :

$$\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^4 \text{ sol.} + 2 \text{ KOH sol.} = \text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^4\text{K}^2 \text{ sol.} + 2 \text{ H}_2\text{O sol.} \dots + 43^{\text{Cal}},80$$

D. — La chaleur de formation du normal butylmalonate neutre

de potasse est très voisine de celles de ses deux homologues supérieur et inférieur :

C ⁶ iso-propyl-malonate neutre de potasse.....	+46,34 ^{Cal}
C ⁷ normal butyl-malonate neutre de potasse.....	+46,80
C ⁸ normal amyl-malonate neutre de potasse.....	+46,69

Dans ces trois acides la distance des carboxyles est la même et le poids moléculaire de la chaîne hydrocarbonée latérale n'a qu'une influence négligeable sur la valeur acidimétrique totale de la molécule.

N° 54. — Sur la façon dont se comporte à la distillation un mélange de pyridine avec les acides propionique, acétique et formique; par M. G. ANDRÉ.

On sait que deux liquides miscibles, à points d'ébullition différents, fournissent à la distillation une série de mélanges que des fractionnements successifs séparent finalement en espèces chimiquement définies. Il est cependant des cas où cette séparation est très difficile, sinon impossible, et dans lesquels on observe des anomalies intéressantes dans la façon dont se comportent les points d'ébullition. J'ai étudié à cet égard le cas d'un acide volatil mélangé à un corps liquide doué de propriétés basiques faibles, une base tertiaire telle que la pyridine.

Il y a évidemment combinaison entre les acides propionique, acétique et formique que j'ai examinés et la pyridine, car, au moment de leur mélange, les deux liquides dégagent une notable quantité de chaleur. Cependant, le titre acide, pris au moyen de la baryte avec le concours du tournesol ou de la phthaléine, répond presque exactement à la dose de l'acide qui entre réellement dans la combinaison à la température ordinaire, la pyridine étant sans action propre sur ces matières colorantes.

Le fait intéressant que je désire mettre ici en évidence a trait à la constance, à un moment donné, du point d'ébullition de semblables mélanges et de la composition centésimale du liquide distillé. Cependant, pour bien accuser le caractère essentiellement instable d'une semblable association, il suffit de distiller, sous pression réduite, le liquide qui a passé, à point fixe ou à peu près, à la pression ordinaire. On observe alors que ce liquide se scinde en plusieurs produits de composition différente du produit primitif, parmi lesquels on retrouve parfois, mais en petite quantité, une certaine proportion du liquide primitif. Voici, à cet égard, mes observations.

I. *Acide propionique et pyridine.* — On a soumis à la distillation : 1 moléc. d'acide propionique et 1 moléc. de pyridine, soit 153 gr. du mélange. On a recueilli, après six tours de fractionnement, 11 gr. d'un liquide bouillant à 150-151°,5 (H = 760 mm.). Ce liquide, qui présentait encore des stries dans sa masse, avait sensiblement la composition suivante : $2C^3H^6O^2 + C^5H^5Az$ (trouvé : C, 57.81; H, 7.45; Az, 6.84. — Calculé : C, 58.14; H, 7.49; Az, 6.16). Le titre acide de ce liquide, pris directement avec la baryte, a donné, calculé en acide propionique, 62.79 et 62.82 0/0. La pyridine n'a pas neutralisé par combinaison une dose sensible d'acide propionique. En effet, si, prenant un poids connu du liquide, on le fait bouillir quelque temps avec un excès d'eau de baryte, afin de chasser la totalité de la pyridine, qu'on sature ensuite par le gaz carbonique à chaud pour enlever l'excès de baryte, qu'on filtre et qu'on précipite la baryte combinée à l'acide propionique par l'acide sulfurique, le poids de sulfate de baryum obtenu correspond à 62.83 0/0 d'acide propionique, alors que, par tirage direct, l'acide propionique accusait 62.79 et 62.82. Le mélange qui bout ici presque à point fixe est donc entièrement dissocié : le point d'ébullition est situé 11° environ plus haut que celui de l'acide propionique et 37° plus haut que celui de la pyridine. Nous retrouverons la même chose avec les acides acétique et formique. On contrôle facilement les données analytiques qui précèdent en retranchant du carbone total de la combinaison (57.81) le carbone de la pyridine calculé d'après le dosage de l'azote total, soit ici 27.16. La différence 30.65 représente le carbone qui doit contenir l'acide propionique titré. Or, 62.82 d'acide propionique renferme 30.55 0/0 de carbone.

On accuse bien cet état de dissociation lorsqu'on distille un pareil liquide sous pression réduite. Ce liquide ne bout pas à point fixe et, si on le fractionne, de degrés en degrés, on trouve à l'analyse des chiffres qui diffèrent assez notablement de ceux précédemment indiqués. Ainsi, le liquide précédent, distillé sous une pression de 15 mm., commence à passer à 58°,5-59°,5. Cette portion fournit à l'analyse : C, 60.49; H, 7.24; Az, 7.35. Son titre acide répond à 55.63 0/0 d'acide propionique, alors que l'ébullition avec un excès d'eau de baryte fait retrouver 55.61 d'acide. Il n'y a donc pas davantage de combinaison ou, du moins, celle-ci est entièrement dissociée au contact de l'eau. La formule qui se rapprocherait le plus des chiffres susmentionnés serait la suivante $8C^3H^6O^2 + 5C^5H^5Az$ qui demande C, 59.57; H, 7.39; Az, 7.09.

Une deuxième portion de ce liquide ayant passé à 60-61° (H = 15 mm.), et beaucoup plus abondante que la première, a

fourni à l'analyse des chiffres voisins, quoiqu'un peu plus fait de ceux de l'analyse du produit obtenu à la pression ordinaire.

II. *Acide acétique et pyridine.* — Le mélange de ces deux substances se conduit à la distillation comme le précédent. Quelles soient les proportions de l'acide par rapport à celles de la pyridine ce mélange qui commence à bouillir à 100° à la pression ordinaire avec ascension lente et continue du thermomètre, finit toujours donner une portion plus ou moins abondante qui bout presque point fixe à 139-140° (H = 760 mm.). La composition centésimale de cette portion, très sensiblement constante, répond à la formule $3C^2H^4O^2 + 2C^5H^5Az$ (calculé : C, 56.80; H, 6.50; Az, 8.28) liquide, à point d'ébullition fixe, sera évidemment d'autant plus abondant que le mélange initial se rapprochera davantage de la composition précédente. Cependant, la totalité d'un pareil mélange ne passera jamais à la distillation à 139-140°; en effet, si on redistille un semblable liquide, celui-ci commence à bouillir vers 100° et son point d'ébullition s'élève graduellement, sans arrêt fixe, jusqu'à 139-140° : le thermomètre demeure à cette température jusqu'au passage des dernières gouttes. Il en résulte que la fraction 139-140° distillée un certain nombre de fois, diminue de poids à chaque distillation et que, peut-être, à la suite d'un nombre considérable de fractionnements, on arriverait à résoudre finalement ce mélange en ses deux composants primitifs.

Voici les chiffres obtenus. Un mélange de 36 gr. d'acide acétique et de 31^{gr},6 de pyridine (rapport moléculaire 3 : 2) a fourni 3^{gr} d'un liquide bouillant à 138°,5-139°,5 (H = 763 mm.). Le titre de ce liquide répondait à 53.66 0/0 d'acide acétique. Si on fait bouillir un gramme connu de ce liquide avec de la baryte en excès afin de chasser la pyridine, qu'on précipite l'excès de baryte par le gaz carbonique qu'on filtre et qu'on précipite la baryte combinée à l'acide acétique par SO^4H^2 , le poids de baryte répond dans ce cas à 54.03 0/0 d'acide acétique. L'acide acétique était donc presque totalement à l'état libre dans cette pseudo-combinaison. La combustion a fourni des chiffres qui se rapprochent beaucoup de la formule sus-indiquée $3C^2H^4O^2 + 2C^5H^5Az$ (trouvé : C, 56.12 0/0; H, 6.76; Az, 8.03) si du carbone total (56.12) on retranche celui qui répond à la pyridine calculé d'après le dosage de l'azote total, soit 34.39, on trouve que la différence 21.73 doit représenter le carbone contenu dans l'acide acétique; en effet, 54.03 d'acide acétique renferme 21.61 de carbone.

En soumettant à la distillation sous pression réduite (H = 61 mm.) le liquide précédent, celui-ci a passé presque entièrement à la

température de 74-74°,5 : il n'a pas changé, dans ce cas, de composition, son titre acide répond à 53.84 0/0 d'acide acétique, l'ébullition avec la baryte a fourni 53.75 et il contient : C, 56.27; H, 6.58; Az, 8.18 0/0. Si de 56.27 on retranche 35.03, quantité de carbone qui répond à la pyridine estimée d'après l'azote total, on obtient 21.24 de carbone. Or, 53.75 d'acide acétique contient 21.50 0/0 de carbone.

Cependant, le plus souvent, l'ébullition dans le vide sépare le produit initial en plusieurs autres, ce qu'il est facile de constater en prenant le titre acide des portions ainsi fractionnées. Ainsi, un liquide qui bouillait à 139-141° ($H = 769^{\text{mm}}, 2$), et dont le titre acide répondait à 54.37 0/0 d'acide acétique, s'est scindé, sous une pression de 20 mm., en deux portions presque égales, l'une bouillant à 49° et dont le titre acide est égal à 52.14 0/0 d'acide acétique, l'autre bouillant en totalité à 50° et ayant comme titre acide 55.19.

On voit mieux encore les variations de la composition du liquide dans l'essai suivant : on a distillé, sous une pression de 18 mm., 176 gr. d'un mélange à molécules égales d'acide acétique et de pyridine. On a d'abord recueilli une petite quantité de liquide de 36 à 47°, point où le thermomètre a commencé à se fixer, puis, 1° on a recueilli, entre 47 et 48°, 37 gr. de liquide donnant comme titre acide 26.11 0/0 d'acide acétique, l'ébullition avec le baryte fournit 25.77 0/0 d'acide acétique et la combustion : C, 65.61, H, 6.64; Az, 12.81. Il y a donc ici un excès de pyridine sur la formule précédemment donnée, soit sensiblement $C^2H^4O^2 + 2C^5H^5Az$ qui demande : C, 66.05; H, 6.42; Az, 12.84. Le carbone répondant à la pyridine, calculé d'après l'azote, est égal à 55.51. Ce nombre, retranché de 65.61, fournit le chiffre 10.59 : or 25.77 d'acide acétique renferme 10.30 0/0 de carbone; 2° à 48°, on a recueilli 100 gr. de liquide dont le titre acide équivalait à 48.47 0/0 d'acide acétique; l'ébullition avec BaO a fourni un poids d'acétate de baryum répondant à 48.06 0/0 d'acide acétique; la combustion a donné : C, 58.28 0/0, H, 6.56, Az, 9.04, soit sensiblement $5C^2H^4O^2 + 4C^5H^5Az$ (calculé : C, 58.44, H, 6.49, Az, 9.09). Le carbone répondant à la pyridine, calculé d'après l'azote, est égal à 38.71, chiffre qui, retranché de 58.28 donne 19.57; or 48.06 d'ac. acétique renferme 19.22 de carbone; 3° entre 52° et 52°,5, on a recueilli la totalité du liquide restant, soit 31 gr. (retrouvé en tout 168 gr.) donnant comme titre acide 54.94. L'ébullition avec le baryte a donné 56.22 0/0 d'acide acétique et la combustion : C, 55.48, H, 6.63, Az, 7.85, soit, à peu près, $3C^2H^4O^2 + 2C^5H^5Az$, formule que nous avons déjà rencontrée. Le carbone répondant à

la pyridine est égal à 33.62, chiffre qui, retranché de 55.48, donne 21.86; or 56.22 d'acide acétique renferme 22.48 de carbone. Ici la séparation opérée par distillation est très nette, la quantité pyridine va sans cesse en diminuant. Les rapports que je donne n'ont nullement la prétention de représenter des corps bien définis, ils servent seulement à fixer les idées.

III. *Acide formique et pyridine.* — On a distillé un mélange de deux molécules d'acide formique pur, 92 gr. et de 2 molécules de pyridine = 158 gr. Après sept tours de distillation, on a recueilli 40 gr. d'un liquide, paraissant homogène, bouillant à 148-151° (H, 761 mm). Le titre acide a fourni 57.50 0/0 d'acide formique, l'ébullition avec le baryte 59.46.

Il y a donc dans ce cas un peu d'ac. formique (3 0/0) combiné à la pyridine et non titrable directement. La combustion a donné les chiffres suivants : C, 46.29 0/0, H, 5.26, Az, 7.30, soit sensiblement $5\text{CH}_2\text{O}^2 + 2\text{C}^3\text{H}^3\text{Az}$, qui demande C, 46.39, H, 5.15, Az, 7.21. Le carbone répondant à la pyridine est égal à 31.26, nombre qui, retranché de 46.29, donne 15.03. Or 59.46 d'ac. formique renferme 15.51 0/0 de carbone.

On a ensuite distillé le produit dans le vide. Il bouillait en majeure partie à 74°,5 (H, 36 mm.). Son titre acide était égal à 55.39, l'ébullition avec le baryte a donné 55.74. La combustion a fourni les chiffres suivants : C, 46.39, H, 5.41, Az, 7.07 0/0. C'est donc un produit identique au liquide initial. On a ensuite recueilli une deuxième portion bouillant à 75° (H, 36 mm.). Celle-ci accusait un titre acide supérieur à celui de la fraction précédente, soit 59.92. L'ébullition avec le baryte a donné 61.01 d'ac. formique et la combustion : C, 45.04, H, 5.19, Az, 7.01. Le carbone répondant à la pyridine 29.84, retranché de 45.04, donne 15.20; or 61.01 d'ac. formique renferme 15.91 0/0 de carbone. Ce produit est donc un peu plus riche que le précédent en acide formique.

Voici comment se sont réparties les différentes portions d'un mélange à molécules égales d'acide formique et de pyridine pesant 253 gr. distillé à la pression ordinaire (H, 760^m,1).

	Poids obtenu.	Contenant CH_2O^2 %.
I. Ébullition de 100-120°.....	5,0 ^{gr}	2.37
II. — de 120-130°.....	28,5	3.38
III. — de 130-140°.....	34,0	9.11
IV. — de 140-145°.....	20,0	21.59
V. — de 145-150°.....	48,5	34.68
VI. — de 150-155°.....	98,5	55.16
VII. — de 155-159°.....	16,5	56.86
	251,0	

La quantité d'acide formique, c'est-à-dire du liquide qui bout plus bas, va sans cesse en augmentant; la 6^e fraction, la plus onduante, est celle qui possède la composition déjà signalée.

D'autre part, les différentes portions d'un mélange analogue au précédent, pesant 125 gr., se sont, à la distillation, réparties de la façon suivante sous une pression de 17^{mm},5 :

		Poids obtenu.	Contenant CH ² O ² %.
I.	Ébullition de 34-40°	24,0	1.70
II.	— de 40-50°	13,0	5.07
III.	— de 50-60°	16,0	20.91
IV.	— de 60-62°	15,5	45.95
V.	— de 62-63°, 5.	27,5	60.09
VI.	— de 63,5-65°, 5.	28,0	60.29
		124,0	

Ici encore, la quantité d'acide formique va sans cesse en augmentant à mesure que s'élève le point d'ébullition.

Au lieu d'employer l'acide formique, on peut chauffer directement la pyridine avec l'acide oxalique; celui-ci se décompose en donnant de l'acide formique et les résultats obtenus par distillation sont identiques. Remarquons en passant que si, au lieu de chauffer le mélange de pyridine et d'acide oxalique jusqu'à distillation, on dissout l'acide oxalique cristallisé dans de la pyridine vers 80-90° et qu'on laisse refroidir, on obtient un précipité cristallin répondant à une combinaison à molécules égales d'acide et de pyridine, soit : C⁷H⁴Az. C²H²O⁴. J'ai obtenu : C 0/0, 49.30, H, 4.29, Az, 8.57; la théorie exige : C, 49.70, H, 4.14, Az, 8.28. Ce corps ne perd pas de pyridine après un mois d'exposition au-dessus de l'acide sulfurique.

Je terminerai en disant qu'aucun des produits à point d'ébullition fixe que j'ai examinés n'a cristallisé, même par un énergique refroidissement dans le chlorure de méthyle.

Il résulte de ce qui précède que, dans les conditions où je me suis placé, une élimination d'eau n'a jamais eu lieu entre les acides étudiés et la pyridine ce dont on se rend bien compte par l'analyse centésimale dont les résultats concordent très sensiblement avec ceux du titrage acide.

En effet, celui-ci pourrait donner des chiffres tels que ceux que j'ai obtenus en admettant que le produit, supposé déshydraté, reprit instantanément de l'eau au sein de ce solvant; mais, dans le cas d'une élimination d'eau, la composition centésimale donnerait, à la combustion, des nombres notablement différents.

Je rappellerai que Dennstedt et Zimmermann (*Berichte* XIX, 75)

en mélangeant de la pyridine avec du chlorure d'acétyle en présence d'éther ont obtenu un corps cristallisé, hygroscopique décomposable par l'eau avec régénération d'acide acétique et pyridine. Ce produit d'addition distille, sans décomposition 214-219°.

IV. — Le caractère instable des composés ci-dessus décrits encore mis en évidence quand on prend leur densité de vapeur. On constate qu'ils sont complètement dissociés en leurs éléments, ce qui était presque évident *a priori*. Ainsi le composé $5\text{CH}_3\text{O}^2.2\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$, dont le poids moléculaire est de 388, a fourni calculé d'après sa densité de vapeur, le chiffre de 56.3, soixante-septième du poids moléculaire réel. Le composé $3\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^2.2\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$ dont le poids moléculaire est de 338, a fourni 70.7, soit le septième environ du poids moléculaire réel.

V. — J'ai déterminé la chaleur de formation de ces deux derniers composés par deux voies. Soit d'abord $5\text{CH}_3\text{O}^2.2\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$. 1° chaleur de dissolution de l'acide formique a été trouvée égale vers 10°, à $+0^{\text{Cal}},13$ (soit $+0^{\text{Cal}},65$ pour 5 molécules); celle de pyridine est de $+2^{\text{Cal}},7$ (soit $+5^{\text{Cal}},4$ pour 2 molécules). La chaleur de neutralisation de $5\text{CH}_3\text{O}^2$ dissous par $2\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$ dissous a été trouvée de $+8^{\text{Cal}},3$; la chaleur de dissolution du composé $5\text{CH}_3\text{O}^2.2\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$ dans un excès d'eau a donné $0^{\text{Cal}},9$. On tire ces données :

$$x - 0^{\text{Cal}},9 = +0^{\text{Cal}},65 + 5^{\text{Cal}},4 + 8^{\text{Cal}},3,$$

d'où :

$$5\text{CH}_3\text{O}^2.2\text{C}^5\text{H}^5\text{Az liquide dégage} \dots\dots\dots +15^{\text{Cal}},25$$

2° J'ai fait agir directement, dans un petit tube de verre maintenu au sein d'une masse d'eau déterminée contenu dans le calorimètre, 5 moléc. d'acide formique sur 2 moléc. de pyridine qui m'a fourni, pour la chaleur de formation de $5\text{CH}_3\text{O}^2.2\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$ liquide le chiffre de $+15^{\text{Cal}},3$.

La combinaison acétique donne les chiffres suivants : chaleur de dissolution de 3 moléc. $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^2 = +1^{\text{Cal}},2$; chaleur de dissolution de 2 moléc. $\text{C}^5\text{H}^5\text{Az} = +5^{\text{Cal}},4$; chaleur de neutralisation de $3\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^2$ dissous par $2\text{C}^5\text{H}^5\text{Az} = +7^{\text{Cal}},1$; chaleur de dissolution du composé $3\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^2.2\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$ dans un excès d'eau $= +7^{\text{Cal}},1$. On tire de là :

$$x + 7^{\text{Cal}},1 = +1^{\text{Cal}},2 + 5^{\text{Cal}},4 + 7^{\text{Cal}},1,$$

d'où :

$$3\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^2.2\text{C}^5\text{H}^5\text{Az liquide dégage} \dots\dots\dots +5^{\text{Cal}},75$$

Or, on a obtenu, par l'action directe de l'acide acétique sur la pyridine, le chiffre de $+5^{\text{Cal}},9$.

№ 55. — Sur les combinaisons de la triméthylamine avec les acides formique et acétique ; par M. G. ANDRÉ.

Comme suite aux recherches que j'ai exécutées concernant l'action de la pyridine sur les acides propionique, acétique et formique, j'ai examiné la façon dont se comportent à la distillation les acides formique et acétique dans lesquels on a dissous de la triméthylamine.

I. — J'ai fait passer dans de l'acide formique pur un courant de triméthylamine gazeuse pure en refroidissant bien. Il s'est formé des cristaux extrêmement déliquescents que j'ai redissous à une faible chaleur, puis j'ai distillé le liquide. Il s'est d'abord dégagé de la triméthylamine, mais il n'a passé, jusqu'à 180°, que quelques gouttes de liquide. Entre 180 et 185° (H, 756 mm.), la totalité du liquide a distillé. Celui-ci a fourni à l'analyse les chiffres suivants : C, 36.91 ; H, 7.89 ; Az, 8.04 0/0, ce qui répond assez sensiblement à la formule $5\text{CH}_3\text{O}^2.2(\text{CH}_3)^3\text{Az}$ qui demande C, 37.92 ; H, 8.04 ; Az, 8.04. Ce liquide, soumis à la redistillation, passait presque en totalité à 178,5-180° (H, 749^{mm},5).

Distillé dans le vide, ce corps bout à point fixe à 95°,5 (H, 16 mm.) ; il ne change pas de composition, ainsi que l'indiquent les chiffres suivants : C, 37.14 ; H, 7.86 ; Az, 8.09 0/0. A l'état de vapeur, ce composé, dont le poids moléculaire est de 348, est complètement dissocié. Sa densité de vapeur est égale à 1.69, ce qui conduit à un poids moléculaire de 48,8, soit le septième du poids réel.

II. — J'ai procédé de même avec l'acide acétique et la triméthylamine. Le liquide obtenu, soumis à la distillation, n'a fourni, jusqu'à 150°, que des traces de matière. La presque totalité a passé entre 150 et 154°, surtout à 154° (H, 755^{mm},5), quelques gouttes seulement au delà de cette température. L'analyse a donné, pour la composition de ce liquide, C, 43.77 ; H, 8.49 ; Az, 4.76 0/0 ; la formule $4\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2.(\text{CH}_3)^3\text{Az}$ demande C, 44,14 ; H, 8.96 ; Az, 4.68 0/0. Distillé dans le vide, ce liquide a passé en presque totalité à 80-81° (H, 37 mm.) et n'a pas changé de composition, car on a trouvé C, 44.14 ; H, 8.61 ; Az, 5.31.

A l'état de vapeur il est, comme le précédent, complètement dissocié. Sa densité de vapeur a donné le chiffre 2.08, ce qui répond au poids moléculaire de 60. Or, le poids moléculaire de $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2.(\text{CH}_3)^3\text{Az}$ est de 299, soit cinq fois plus fort.

Remarquons que les combinaisons que la triméthylamine contracte avec les acides formique et acétique, semblent plus stables

que celles que contracte la pyridine avec les mêmes acides: la combinaison formique a le même type de formule que celui que j'ai donné par la combinaison pyridique; la combinaison acétique est plus riche en acide. Ces deux combinaisons de triméthylamine présentent un point d'ébullition très notablement plus élevé que celui de leurs composants.

Je n'ai rien obtenu en distillant un mélange d'acide acétique et de diméthylaniline; il y a, après deux tours de fractionnement, séparation pure et simple des deux composants.

N° 56. — Généralisation de la méthode de chloruration au chlorure ferrique: chloruration des iodophènes, préparation générale des dérivés chloriodés; par M. V. THOMAS.

Dans des notes précédentes (1), j'ai montré le rôle chlorurant du chlorure ferrique dans la série aromatique, en étudiant l'action qu'il exerce non seulement sur les carbures benzéniques, mais aussi sur leurs dérivés chlorés et bromés. J'ai pu ainsi, appliquant la méthode (2), obtenir certains chlorobromures nouveaux en partant du bromure de phényle et du chlorure ferrique, et les procédés que j'ai mentionnés peuvent être appliqués avec succès pour la préparation des dérivés mixtes, si au lieu de dépenser beaucoup en chlorure ferrique, on le régénère au fur et à mesure de sa réduction, au moyen d'un courant de chlore (3).

Quoique le chlorure ferrique soit employé couramment pour obtenir des dérivés iodés, agissant ainsi à la façon du chlorure d'aluminium par action de présence (4), son rôle chlorurant n'avait pas été mis en évidence dans ces réactions. Cependant, cette action chlorurante ne peut être mise en doute. Il suffit, pour s'en convaincre, de chauffer ensemble un mélange de chlorure ferrique et d'iode de phényle. La réaction a lieu d'après l'équation :



Elle se produit déjà au-dessous de 100°, et si l'on opère à tempé-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1898, p. 459; *Comptes rendus*, 1898, t. 4, p. 1211, et t. 2, p. 184.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1898, p. 675, février 1899.

(3) Je reviendrai du reste plus tard sur la chloruration par le chlore en présence de chlorure ferrique.

(4) Je ne veux citer pour exemple que la préparation classique de $\text{C}^6\text{H}^5\text{I}$, en chauffant ensemble un mélange de benzène et d'iode en présence de Fe^3Cl^3 .

ture d'ébullition de l'iodure de phényle, le dégagement d'acide lorhydrique est extrêmement abondant.

En même temps que la réaction principale, se produisent des actions secondaires qui ont pour résultat la formation d'iode libre i vient ainsi colorer en violet les produits formés.

Voici, du reste, comment j'ai opéré :

Dans un ballon d'environ 125 gr. on place poids égaux (25 gr.)

chlorure ferrique anhydre et d'iodure de phényle, on chauffe u à peu, de façon que le dégagement gazeux soit régulier, mais ns que la réaction devienne tumultueuse. Lorsque l'acide chlor- ydrique ne se dégage plus que lentement, on élève davantage la mpérature et on atteint progressivement la température d'ébulli- on de l'iodure de phényle. La réaction est terminée lorsque les amées d'hydracide ne se forment plus à l'extrémité de l'appareil.

Pour recueillir les produits formés, on peut, soit distiller les roduits volatils dans le ballon même où s'est produite la réaction, soit, ce qui est préférable, dissoudre les composés à recueillir dans le benzène, l'alcool ou un solvant approprié. Il suffit alors de dis- tiller à nouveau pour séparer le solvant d'abord, puis à tempéra- ture plus élevée, l'iodure de phényle non attaqué. Les portions qui passent entre 225-230° se solidifient immédiatement à la tem- pérature ordinaire sous forme de grands cristaux prismatiques fortement aplatis et colorés en violet foncé par de l'iode libre.

Pour les purifier, il suffit de les abandonner plusieurs jours au contact de l'air, ou de les traiter à froid par une solution alcaline étendue. On sèche alors sur du chlorure de calcium et on distille à nouveau. On arrive ainsi à obtenir à l'état de pureté un chloroio- dure correspondant à la formule C^6H^4ICl , et qui, fondant à 56°, représente le dérivé para déjà décrit par Körner.

Il est bien évident qu'en chlorant plus énergiquement l'iodure C^6H^5I , on pourrait par cette même méthode obtenir toute la série des sels mixtes correspondants à la formule générale $C^6H^5-nICl^n$. Cette étude n'offrirait, du reste, d'autre intérêt que celui de la des- cription de nombreux composés pour la plupart encore inconnus, et d'autre difficulté que la séparation des composés isomériques ou analogues, séparation toujours longue et parfois très pénible.

Je n'ai pas l'intention de poursuivre plus avant cette question, mon but ayant été surtout de montrer la généralité de la méthode le chloruration au moyen du chlorure ferrique. Je tiens cependant me réserver l'étude de certains points particuliers, qui paraissent levoir conduire à des résultats intéressants.

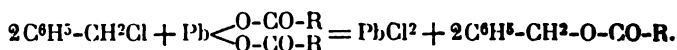
Le premier à élucider serait de savoir si, en réagissant sur des

benzènes polyiodés, le chlorure ferrique est susceptible de déterminer la mise en liberté d'iode par une réaction analogue à celle qui se produit lors de l'attaque du dibromophène par ce composé; la chloruration des iodobenzènes conduirait dans ce cas, à la formation de chloriodophènes, moins riches en iode, le rôle du chlorure ferrique *paraissant* *consister* alors à substituer du chlore à l'iode de l'iodure organique. Le second serait de déterminer nettement, si dans la chloruration des iodophènes, des dérivés d'addition peuvent prendre naissance.

(Travail fait au laboratoire de chimie appliquée de l'Université de Paris.)

N° 57. — Action des sels de plomb d'acides monobasiques gras en solution acide sur quelques hydrocarbures aromatiques monochlorés ou monobromés dans la chaîne latérale; par M. F. BODROUX.

Les éthers des alcools aromatiques se préparent généralement en faisant agir les hydrocarbures chlorés ou bromés dans les chaînes sur le sel de soude d'un acide en solution alcoolique. Cette méthode a l'inconvénient d'être très longue; aussi ai-je songé à remplacer le sel de soude par le sel de plomb, en employant comme dissolvant l'acide correspondant. La réaction, à cause de la grande facilité avec laquelle prend naissance le chlorure de plomb, devait être la suivante :



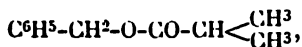
C'est ce que l'expérience est venu confirmer. Par cette méthode, la durée de préparation des éthers se trouve considérablement réduite.

Pour expérimenter sur des corps dans lesquels les halogènes sont attachés à des groupements de différents ordres, je me suis adressé aux composés les plus simples : chlorure de benzyle, bromure de benzyle parabromé, monobromodiphénylméthane, triphénylméthane monobromé.

Chlorure de benzyle. — J'ai dissous 200 gr. d'acétate de plomb du commerce dans 200 gr. d'acide acétique, et j'ai ajouté 80 gr. de chlorure de benzyle. En portant à l'ébullition, le chlorure de benzyle s'est dissous, et au bout de quelques instants il s'est formé un abondant précipité de chlorure de plomb. Ayant arrêté la réaction au bout d'une heure, j'ai filtré après refroidissement. Le liquide obtenu, distillé, m'a fourni 75 gr. passant entre 190 et 230°. Cette

ortion, rectifiée plusieurs fois dans un appareil à colonne, m'a donné finalement 55 gr. d'acétate de benzyle pur passant entre 99 et 211°.

Le rendement en éther pur est donc d'environ 60 0/0. Ce résultat obtenu, j'ai voulu préparer l'éther isobutyrique



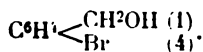
et j'ai opéré de la manière suivante.

56 gr. de litharge ayant été dissous dans 50 gr. d'acide isobutyrique, j'ai ajouté 45 gr. de chlorure de benzyle, et j'ai porté à ébullition. Au bout d'un quart d'heure la réaction a commencé, et je l'ai continuée pendant une heure environ. Après refroidissement, la liqueur filtrée a été distillée. J'ai ainsi obtenu 35 gr. de produit passant entre 220 et 240°. Ce liquide rectifié m'a donné définitivement 22 gr. d'éther isobutyrique passant entre 229 et 231°. Le rendement est d'environ 45 0/0.

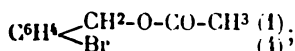
Bromure de benzyle parabromé. — J'ai employé : acide acétique 70 gr., litharge 25 gr., bromure de benzyle parabromé 20 gr., et j'ai porté à l'ébullition. La réaction a commencé au bout de quelques minutes. Une demi-heure après j'ai laissé refroidir, filtré et traité la liqueur par l'eau. Il s'est précipité une quinzaine de grammes d'un liquide huileux qui, décanté, séché et abandonné à lui-même, a cristallisé à la longue en petits prismes incolores fondant à 31°.

Ce corps (1) a été saponifié par la potasse alcoolique. En traitant par l'eau, il s'est précipité un produit rougeâtre qui dissous dans l'éther s'est déposé par évaporation en croûtes cristallines. Celles-ci, essorées entre des feuilles de papier buvard, ont été soumises à plusieurs cristallisations dans l'alcool. Finalement le produit s'est présenté sous forme d'aiguilles blanches fondant sans décomposition à 77°.

C'est l'alcool parabromobenzyle



et sa formation montre bien que le composé fondant à 31° est son éther acétique



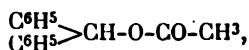
Voici un procédé de préparation assez rapide de l'alcool.

(1) L'éther acétique de l'alcool parabromobenzyle a été déjà préparé par M. Jackson et Lovvery (*Am. chem. Journ.*, t. 3, p. 246).

On fait bouillir pendant une heure et demie le bromure de benzyle parabromé avec une solution acétique d'acétate de plomb. Après filtration, on précipite par l'eau l'éther formé. Le liquide obtenu lavé à l'eau, puis décanté, est traité par une solution concentrée de potasse dans l'alcool, à l'ébullition pendant une demi-heure. L'alcool benzylique bromé est précipité par l'eau, dissous dans l'éther et traité par le noir animal; on filtre et on évapore. Les cristaux obtenus sont repris par l'alcool étendu et chaud; par refroidissement et évaporation partielle, le produit se dépose sous forme de prismes. Le rendement est d'environ 60 0/0.

Diphénylméthane monobromé. — J'ai employé : acide acétique 50 gr., litharge 25 gr., dérivé bromé 20 gr. A l'ébullition, l'action est immédiate. Au bout d'un quart d'heure j'ai filtré et traité par l'eau. Le produit de la réaction s'est précipité sous la forme d'un liquide (15 gr.) qui s'est solidifié au bout de quelques heures en aiguilles prismatiques incolores fondant à 40°.

Le point de fusion correspond à celui de l'éther acétique du diphénylcarbinol (1)



pour ne conserver aucun doute sur la nature de ce composé, j'ai saponifié.

Le corps a été dissous dans de l'alcool contenant en solution 15 0/0 de potasse. La décomposition s'est effectuée à froid. Au bout de trois heures, la liqueur étant traitée par l'eau, il s'est précipité un corps solide blanc. Celui-ci, recueilli, a été soumis à des cristallisations successives dans l'alcool étendu. Finalement j'ai obtenu des aiguilles blanches, soyeuses, fondant sans se décomposer à 67-68°.

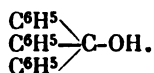
C'est le benzhydrol $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CHOH-C}^6\text{H}_5$. Ce résultat permet de préparer facilement le diphénylcarbinol à partir du diphénylméthane.

On traite une molécule de diphénylméthane par une molécule de brome à chaud, et le produit de l'opération encore liquide est dissous dans de l'acide acétique contenant la quantité suffisante d'acétate de plomb. On fait bouillir pendant un quart d'heure, et après filtration on traite par l'eau. L'éther qui se précipite sous la forme liquide, est lavé, décanté et dissous dans une solution alcoolique concentrée de potasse à froid. Au bout de deux heures, le diphénylcarbinol est précipité par l'eau. Il ne reste plus alors qu'à

(1) Bull. Soc. chim., t. 35, p. 304.

faire cristalliser dans l'alcool étendu. Le rendement est presque théorique.

Triphénylméthane monobromé. — J'ai pris : litharge 20 gr., acide acétique cristallisable 60 gr., dérivé bromé 16 gr., et j'ai porté à l'ébullition. La réaction a immédiatement commencé et a continué à chauffer pendant un quart d'heure. L'acide acétique encore chaud ayant été filtré, a par refroidissement abandonné des cristaux incolores, fondant sans décomposition à 160° (11 gr. env.). Le point de fusion et les propriétés (stable à haute température, le chlorure d'acétyle agit énergiquement à froid sur lui) de ce corps indiquent que le produit de la réaction est le triphénylcarbinol



Je n'ai pas obtenu dans cette réaction l'éther acétique cherché, parce que ce corps est peu stable. Il se dédouble en effet très facilement à chaud, ou même par le simple contact de l'air humide en acide et alcool.

(Travail fait au laboratoire de chimie de l'Université de Poitiers.)

N° 53. — Sur l'orthoxy-phénoxy-acétone; par M. Ch. MOUREU.

Il a été démontré dans un mémoire précédent (1) que l'orthoxy-phénoxy-acétal $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O}_{(1)} \\ \text{OH}_{(2)} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{l} \text{OC}^2\text{H}_5 \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \end{array}$ pouvait perdre de l'alcool sous l'influence de la chaleur, avec formation d'un corps neutre, insoluble dans les alcalis, l'éthoxyl-éthane-pyrocatechine $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O-CH}_2 \\ \text{O-CH-OC}^2\text{H}_5 \end{array}$, et que l'hydrolyse de ce dernier composé donnait naissance à l'orthoxy-phénoxy-aldéhyde $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O-CH}_2\text{-CHO} \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array}$.

Le présent travail a pour objet de généraliser ces deux réactions.

L'orthoxy-phénoxy-acétone $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O-CH}_2\text{-CO-CH}_3 \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array}$ prend naissance quand on chauffe de l'acétone monochlorée avec de la pyrocatechine monosodée. Le mode opératoire suivant, auquel je me suis arrêté après quelques essais préliminaires, m'a donné des résultats satisfaisants.

(1) Ch. MOUREU, Sur quelques acétals de la pyrocatechine (*Bull. Soc. chim.*, 1906, ..

A une solution de pyrocatechine (1 mol.) dans une excès d'alcool absolu, on ajoute peu à peu du sodium (1 atome). Le dégagement d'hydrogène ayant cessé, on distille l'alcool d'abord au bain-marie, et finalement à 180° (au bain d'huile) dans un courant d'hydrogène sec. Le résidu blanc de pyrocatechine monosodée est, après refroidissement dans le courant gazeux, pulvérisé rapidement dans un mortier, introduit dans un ballon sec muni d'un réfrigérant à reflux, et délayé par agitation dans de l'acétone monochlorée (1 mol.) dissoute dans son poids de benzène. On chauffe le tout dans une atmosphère d'hydrogène sec, au bain-marie bouillant, pendant 10 heures, en ayant soin d'agiter fréquemment; la masse se colore rapidement en brun plus ou moins foncé. On distille finalement le benzène au bain-marie, et, après refroidissement, la masse brune est reprise par l'eau qui dissout le chlorure de sodium formé, et essorée à la trompe. On purifie le produit brut ainsi obtenu par cristallisation dans l'alcool à 20 0/0.

L'orthoxy-phénoxy-acétone se présente sous la forme de longues et fines aiguilles blanches, légères, brillantes, fusibles à 98-99° [Hydrogène, 6.5 et 6.8 (calc., 6.02); carbone, 65 et 65.1 (calc., 65.1)].

Le corps est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il distille sans décomposition à 169-170° sous une pression de 46 mm. de mercure. Il est à peine et très lentement entraînable par la vapeur d'eau.

Le chlorure ferrique ne donne avec l'orthoxy-phénoxy-acétone aucune coloration, ni en solution aqueuse, ni en solution alcoolique. Le corps ne se combine pas au bisulfite de soude; mais il réduit, très lentement à froid et immédiatement à chaud, le nitrate d'argent ammoniacal, avec apparition d'un miroir d'argent.

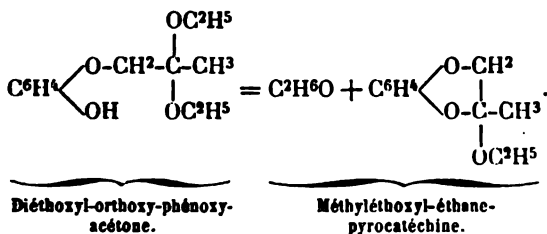
L'éther acétique $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup O-CH^3-CO-CH^3 \\ \diagdown OCO-CH^3 \end{matrix}$ est un sirop très épais à peine odorant, qui distille entre 176 et 180° (H = 19 mm.) [Hydrogène, 5.9 (calc., 5.81); carbone, 63.3 (calc., 63.4)].

La phénylhydrazone $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup O-CH^3-C-CH^3 \\ \diagdown OH \quad \parallel \\ \quad \quad \quad Az^3HC^6H^5 \end{matrix}$ fond à 113°; [Azote, 11.1 (calc., 10.9)].

L'exime $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup O-CH^3-C-CH^3 \\ \diagdown OH \quad \parallel \\ \quad \quad \quad AzOH \end{matrix}$ cristallise, dans un mélange de ligroïne et de benzène, en petits prismes fondant à 76-77°, [Azote, 8.4 (calc. 7.7)].

L'acétal diéthylique $C^6H^4 \begin{matrix} \nearrow O-CH^2-C-CH^3 \\ \searrow OH \quad OC^2H^5 \end{matrix} \begin{matrix} OC^2H^5 \\ | \\ C-CH^3 \\ | \\ OC^2H^5 \end{matrix}$ prend naissance dans l'action de l'éther orthoformique naissant $H-C \equiv (OC^2H^5)^3$ sur l'orthoxy-phénoxy-acétone; il se forme en même temps du formiate d'éthyle. Quant à l'éther orthoformique naissant, il est produit par la réaction sur l'alcool absolu du chlorhydrate d'éther imidoformique $H-C \begin{matrix} \nwarrow AzH \\ \swarrow OC^2H^5 \end{matrix} HCl$ de M. Pinner (1).

Le produit n'a pas été isolé à l'état de pureté, n'étant pas distillable sans décomposition; mais on a obtenu la méthyléthoxyl-éthane-pyrocatéchine, qu'il engendre avec perte d'alcool quand il est soumis à l'influence de la chaleur :



Voici d'ailleurs comment il convient d'opérer :

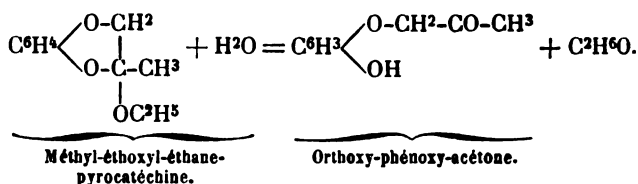
A la solution d'orthoxy-phénoxy-acétone (1 mol.) dans l'alcool absolu (5 parties), on ajoute peu à peu le chlorhydrate d'éther imidoformique (1 mol. 1/4). Après 10 jours de contact, pendant lesquels on a eu soin d'agiter fréquemment, on additionne le produit de la réaction de 2 vol. d'éther, on sépare par filtration le chlorhydrate d'ammoniaque et on verse la liqueur claire dans un excès d'eau. La couche étherée est lavée à l'eau, séchée sur le chlorure de calcium et distillée. On recueille entre 130 et 145° ($H = 18$ mm.) une huile qui se solidifie en partie par le refroidissement, et qui est constituée par un mélange d'orthoxy-phénoxy-acétone restée intacte et de méthyléthoxyl-éthane-pyrocatéchine. Ce produit huileux est soumis à l'action de la vapeur d'eau; la substance entraînée, mise en solution dans l'éther, est lavée à la soude étendue, séchée sur le chlorure de calcium et distillée dans le vide.

(1) M. Claisen a montré récemment que l'éther orthoformique naissant réagissait sur les acétones en donnant des acétals $[-C(OC^2H^5)^3-]$ correspondants.

La méthyl-éthoxyl-éthane-pyrocatéchine $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O}-\text{CH}^3 \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}^3 \\ | \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{matrix}$ dist.

tille à 124-125° (H=15 mm.). C'est une huile incolore, inodore, neutre, insoluble dans les alcalis, ayant pour densité à 0° 1,1271; elle est entraînable par la vapeur d'eau [Hydrogène, 7.4 et 7.3 (calc., 7.2); carbone, 68.3 et 67.8 (calc., 68)].

Si l'on chauffe ce corps à reflux pendant 24 heures avec de l'acide sulfurique dilué, l'huile disparaît et fait place, après refroidissement, à une belle cristallisation en aiguilles blanches d'orthoxy-phénoxy-acétone fusibles à 98-99°. Voici l'équation qui rend compte de cette réaction :

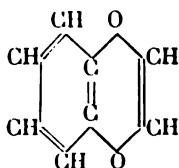


Le corps, en effet, est en réalité un acétal d'un genre particulier; l'une des deux fonctions éther-oxyde fixées sur le carbure acétonique ($-\text{C}-\text{CH}^3$) est de nature alcoolique ($-\text{OC}^2\text{H}^5$), et la seconde, de nature phénolique. Les acides étendus doivent donc l'hydrolyser en donnant naissance à l'acétone correspondante.

La méthyléthoxy-éthane-pyrocatéchine distille sous la pression normale entre 233 et 237°. Le produit, pur avant cette distillation, est maintenant impur; il fixe, en effet, de petites quantités de brome, indice de la présence d'un corps non saturé. J'ai pu obtenir ce dernier composé; il fera l'objet d'un prochain mémoire.

N° 59. — Sur l'éthène-pyrocatéchine; par M. Ch. MOUREU.

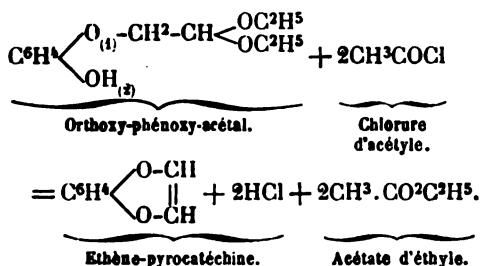
L'éthène-pyrocatéchine



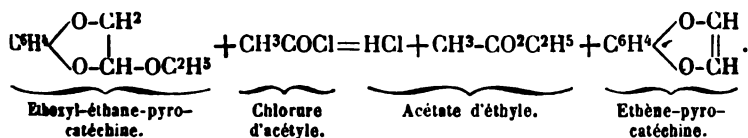
que je viens d'obtenir après une série de recherches sur des dérivés

la pyrocatéchine à fonction aldéhyde ou acétone, est le premier corps connu à noyau hexagonal bioxygéné et non saturé.

Il prend naissance en très petite quantité, avec élimination d'acide chlorhydrique et formation d'acétate d'éthyle, quand on fait réagir chlorure d'acétyle à l'ébullition soit sur l'orthoxy-phénoxy-acétal :



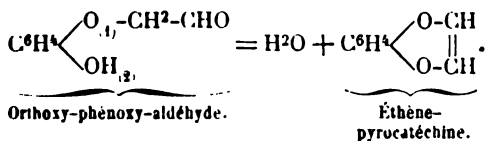
soit sur l'éthoxyl-éthane-pyrocatéchine, qui est le premier produit résultant de l'action du chlorure d'acétyle sur l'orthoxy-phénoxy-acétal



Ce sont là de simples modes de formation; ils donnent des mauvais rendements, et sont inutilisables pour la préparation proprement dite du produit.

C'est en partant de l'orthoxy-phénoxy-aldéhyde que j'ai pu obtenir aisément l'éthène-pyrocatéchine.

L'orthoxy-phénoxy-aldéhyde, en effet, qui a été décrite dans un mémoire antérieur (1), est susceptible de perdre de l'eau en donnant précisément l'éthène-pyrocathéchine



Cette déshydratation s'effectue sous l'influence de l'anhydride

(1) Ch. MOUREU, Sur quelques acétals de la pyrocatéchine (*Bull. Soc. chim.*, 1896,

phosphorique. Afin d'éviter l'action destructive de l'acide phosphorique, qui s'est formé simultanément, sur le produit de la réaction, on opère en présence de quinoléine, base tertiaire qui sature immédiatement l'acide sans élimination d'eau. Voici le mode opératoire qui a été adopté :

A un mélange de 3 p. de quinoléine avec 1 p. d'anhydride phosphorique, on incorpore par agitation 1 p. d'aldéhyde. La réaction commence aussitôt, et la masse s'échauffe. On distille dans le vide au bain d'huile. L'huile recueillie est traitée par l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout la quinoléine et laisse intacte l'éthène-pyrocatéchine. Celle-ci est purifiée par entraînement à la vapeur d'eau, et lavage ultérieur, en solution étherée, à l'acide chlorhydrique dilué et à la soude étendue ; finalement on la rectifie par distillation.

L'éthène-pyrocatéchine distille à 76° ($H=13$ mm.) et à 19° (cor.) sous la pression normale.

C'est une huile incolore, neutre, ayant pour densité 1,204 à 0° . Elle se congèle dans le chlorure de méthyle bouillant, en minces feuillets blancs, brillants, légers qui fondent entre -20° et -10° [hydrogène, 4,6 et 4,6 (théorie 4,5) ; carbone 71,9 et 72,1 (théorie 71,6)].

Le corps, dilué dans du sulfure de carbone et refroidi dans un mélange de glace et de sel, absorbe immédiatement et sans dégagement d'acide bromhydrique une molécule de brome.

Le composé d'addition ainsi formé $C^8H^4 \begin{matrix} \swarrow O-CHBr \\ \searrow O-CHBr \end{matrix}$ cristallise dans la ligroïne en petits prismes incolores fusibles à $103^{\circ},5-104^{\circ},5$ [brome 54,4 (calc. 54,4)],

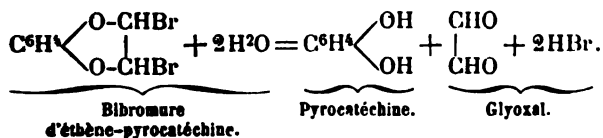
Si nous considérons l'un des deux groupements identiques

$\begin{matrix} Br \\ | \\ (-O-CH) \end{matrix}$ qui existent dans ce composé, nous voyons que le groupe-

ment hydroxylé correspondant $\begin{matrix} OH \\ | \\ (-O-CH) \end{matrix}$ est de nature acétalique;

$\begin{matrix} Br \\ | \\ (-O-CH) \end{matrix}$ l'éther bromhydrique $\begin{matrix} Br \\ | \\ (-O-CH) \end{matrix}$ doit donc être instable et facile à saponifier. Effectivement, l'eau chaude, au contact du dibromure, devient presque immédiatement acide. La saponification est rapide lorsqu'on chauffe le produit avec un excès d'eau à reflux ; au même temps que de l'acide bromhydrique est mis en liberté, il y

la formation de glyoxal et de pyrocatéchine, conformément à l'équation suivante :



La pyrocatéchine a pu être caractérisée nettement par ses propriétés réductrices et ses réactions colorées. Quant au glyoxal, on l'a isolé à l'état d'osazone $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{CH}=\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5 \end{array}$ fusible à 170°, qui a été analysée [azote, 23,5 (calc. 23,5)].

Ces réactions établissent d'une façon indiscutable la constitution de l'éthène-pyrocatéchine. C'est le premier terme d'une série nouvelle de composés à noyau bioxygéné et non saturé.

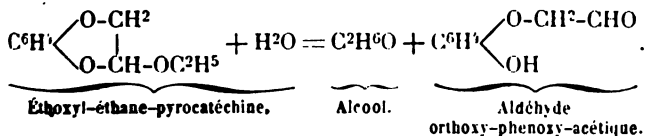
N° 60. — Sur la préparation de l'aldéhyde orthoxy-phénoxy-acétique ; par M. Ch. MOUREU.

Au cours du travail décrit dans le précédent mémoire, j'ai été conduit à préparer en quantité notable l'aldéhyde orthoxy-phénoxy-acétique $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O-CH}^2\text{-CHO} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ (1). Le procédé indiqué récemment (2)

consistait à hydrolyser l'acétal brut $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O-CH}^2\text{-CH} \\ | \quad \quad | \\ \text{OH} \quad \quad \text{OC}^2\text{H}^5 \end{array}$

tel qu'il provenait de l'action du monochloroacétal sur la pyrocatéchine monosodée ; l'aldéhyde était isolée en faisant la combinaison bisulfite, qu'on décomposait ensuite par l'acide sulfurique dilué. Cette méthode donnait des rendements très faibles, et j'ai dû y renoncer.

On peut obtenir, au contraire, très facilement l'aldéhyde orthoxy-phénoxy-acétique, en hydrolysant l'éthoxyl-éthane-pyrocatéchine, résultant elle-même de l'action de la chaleur sur l'orthoxy-phénoxy-acétal (2).



(1) Ch. MOUREU, Sur quelques acétals de la pyrocatéchine (*Bull. Soc. chim.*, 1898).

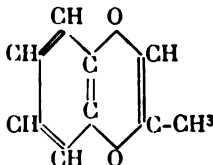
(2) *Loc. cit.*

Voici le mode opératoire :

On chauffe à reflux pendant 20 heures 60 gr. d'éthoxy-éthane-pyrocatechine avec 600 gr. d'eau et 12 gr. d'acide sulfurique. On fait passer ensuite dans la masse un courant de vapeur d'eau jusqu'à ce que la liqueur bouillante qui reste dans le ballon soit limpide. Il s'entraîne 10 gr. environ d'éthoxyl-éthane-pyrocatechine ayant échappé à l'hydrolyse, et des traces d'aldéhyde qu'on en sépare par lavage à la soude étendue. La liqueur acide, claire à l'ébullition, se trouble par refroidissement, l'aldéhyde dissoute étant très peu soluble à froid ; il s'est déposé au bout de quelque temps une huile à peine colorée en jaune. On agite le tout avec de l'éther, on sèche la solution éthérée sur le chlorure de calcium, et on distille dans le vide. On recueille, entre 138° et 140° (H = 9 mm.) 36 gr. d'aldéhyde pure. Ils ne proviennent que de 50 gr. d'éthoxyl-éthane-pyrocatechine, 10 gr. de celle-ci se retrouvant intacts après l'hydrolyse.

N° 61. — Sur la méthyléthène-pyrocatechine ; par M. Ch. MOUREU.

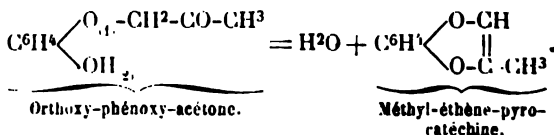
La méthyl-éthène-pyrocatechine



est le deuxième terme de la série des composés à noyau hexagonal bioxygéné et non saturé, dont l'éthène pyrocatechine récemment obtenue (1) est le représentant le plus simple.

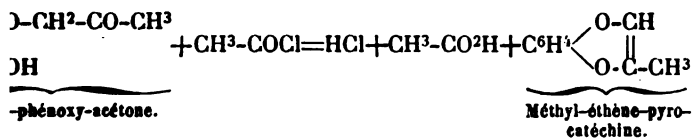
Préparation. — J'ai préparé ce corps en partant de l'orthoxy-phénoxy-acétone par deux méthodes distinctes.

1° La première est une extension de celle qui m'a conduit à l'éthène-pyrocatechine en traitant l'orthoxy-phénoxy-aldéhyde ; on déshydrate l'orthoxy-phénoxy-acétone par l'anhydride phosphorique en présence de quinoline.



(1) Ch. MOUREU, *Bull. Soc. chim.*, 1899.

ration est conduite exactement comme dans le cas de
pyrocatéchine (voir le mémoire sur l'éthène-pyrocatéchine).
deuxième méthode consiste à traiter l'orthoxy-phénoxy-acé-
r le chlorure d'acétyle en présence d'éther orthoformique.
id, le chlorure d'acétyle, employé seul, n'attaque pas sensi-
t l'orthoxy-phénoxy-acétone. A chaud, il agit surtout en
t l'éther acétique correspondant, comme le fait l'anhydride
e lui-même; on peut cependant isoler du produit de la réac-
petites quantités de méthyléthène-pyrocatéchine, formée
l'équation :

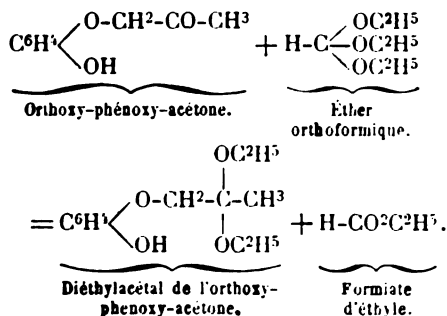


présence d'éther orthoformique, au contraire, la méthyl-pyrocatéchine se forme en proportion notable.

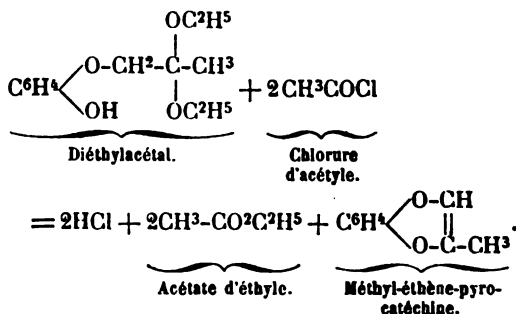
mélange d'éther ortho-formique (1,5 mol.) et de chlorure d'acé-
mol.) versé sur l'orthoxy-phénoxy-acétone (1 mol.) contenue
1 appareil à reflux, donne lieu, au bout de quelques minutes,
réaction très vive; la masse s'échauffe, le liquide entre en
on et il se produit un violent dégagement d'acide chlorhy-
; presque toujours, il y a projection du liquide en dehors
pareil.

ullition du mélange cesse bientôt d'elle-même; on complète
tion en continuant à chauffer pendant 1 heure à reflux.

et donnés les produits qui prennent naissance dans cette
on, celle-ci peut être décomposée en 2 phases :

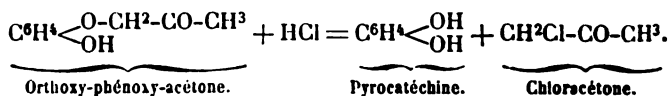
Production du diéthylacétal de l'orthoxy-phénoxy-acétone et
niate d'éthyle

2° Formation de méthyl-éthène-pyrocatechine et d'acétate d'éthyle, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique



L'acétate et le formiate d'éthyle ont pu être reconnus, le premier par son odeur et son point d'ébullition, le second par les propriétés réductrices, vis-à-vis du nitrate d'argent et du bichlorure de mercure, de l'acide provenant de sa saponification par la potasse alcoolique.

On trouve, en outre, parmi les composés formés, l'éther acétique de l'orthoxy-phénoxy-acétone, et même de la pyrocatechine, qui a été isolée à l'état de pureté et nettement caractérisée; la production de pyrocatechine ne peut s'expliquer que par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'orthoxy-phénoxy-acétone, avec formation de monochloroacétone.



Pour isoler la méthyléthène-pyrocatechine de ce mélange complexe, on distille le produit brut de la réaction d'abord à la pression ordinaire, afin de séparer le chlorure d'acétyle en excès, le formiate et l'acétate d'éthyle, puis dans le vide. Le produit recueilli entre 125 et 155° (H = 20^{mm}) est soumis à l'action de la vapeur d'eau qui saponifie l'éther acétique de l'orthoxy-phénoxy-acétone et entraîne la méthyléthène-pyrocatechine avec des traces d'orthoxy-phénoxy-acétone et de pyrocatechine. L'huile entraînée, mise en solution dans l'éther, est lavée à la soude étendue et rectifiée dans le vide (1).

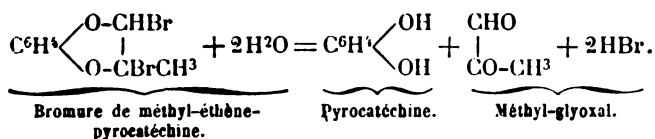
Propriétés. — La méthyléthène-pyrocatechine obtenue distille

(1) La méthode, appliquée à l'orthoxy-phénoxy-aldéhyde, n'a pas fourni l'éthène pyrocatechine.

entre 97 et 102° (H = 18^{mm}) et entre 213 et 218° (corr.) sous la pression normale. Elle ne se solidifie pas dans le chlorure de méthyle bouillant. Sa densité à 0° est 1,1593 [hydrogène, 5.5 et 5.9 (calc. 5.4); rhène 72.9 et 73.1 (calc. 73)].

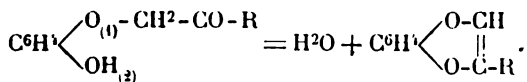
Dissous dans 10 fois son poids de sulfure de carbone et entouré un mélange de glace et de sel, le corps fixe immédiatement et sans dégagement d'acide bromhydrique une molécule de brome.

Le composé d'addition ainsi formé $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup O-CHBr \\ | \\ \diagdown O-CBr-CH^3 \end{matrix}$ est très stable. Exposé à l'air humide, il noircit rapidement en perdant l'acide bromhydrique et se transforme finalement en une masse adhérente, dont on peut extraire par l'eau de la pyrocatechine. La formation de pyrocatechine aux dépens de ce bromure est sur ainsi dire immédiate, lorsqu'on chauffe le corps avec de l'eau à ébullition. La liqueur brune obtenue, outre qu'elle est acide au tournesol et renferme de l'acide bromhydrique, contient de la pyrocatechine facile à reconnaître à ses réactions colorées. Entre, la phénylhydrazine détermine dans la solution l'apparition d'un précipité brun qui n'a pu être purifié et qui doit renfermer l'osazone du méthylglyoxal. Cette supposition est logique, puisqu'on a pu isoler l'osazone du glyoxal, dans le cas de l'homologue inférieur (1). L'action de l'eau sur le bromure de méthyléthène-pyrocatechine sera donc exprimée ainsi :



Remarque. — Si on rapproche ces faits de ceux qui ont été rapportés dans le mémoire sur l'éthène-pyrocatechine, on peut poser les conclusions suivantes :

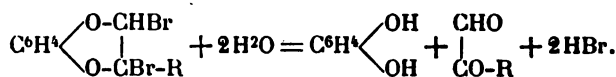
1° Les mono éthers oxydes de la pyrocatechine, dans lesquels le deuxième atome de carbone de la chaîne latérale est à l'état de carbonyle (O-CH²-CO-R) (2) tendent à perdre une molécule d'eau en donnant des produits à noyau hexagonal, bi-oxygéné, symétrique et non saturé :



(1) Sur l'éthène pyrocatechine (*loc. cit.*).

(2) R désigne un atome d'hydrogène ou un résidu alcoolique monovalent.

2° Ces nouveaux composés cycliques donnent, par addition de brome, des bibromures instables que l'eau détruit en ouvrant la chaîne hexagonale, avec élimination d'acide bromhydrique et formation de glyoxal, ou d'homologues du glyoxal, et de pyrocatéchine:



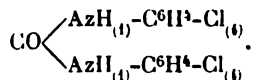
Il est vraisemblable que ces réactions, si nettes dans le cas de la pyrocatéchine, s'appliqueraient à tous les diphenols ortho. La difficulté de la préparation de ces derniers m'a seule empêché de faire cette généralisation.

N° 62. — Sur les diphenylcarbamides chlorées, bromées et iodées symétriques; par M. Henri VITTENET.

Dichlorodiphenylcarbamide 1 : 4. — Nous chauffons pendant 2 heures, à 200°, au bain d'huile :

Parachloraniline.....	2 molécules
Carbonate de phényle.....	1 —

La masse réactionnelle est lavée au benzène froid qui entraîne le phénol formé et laisse des aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, l'éther, le benzène, le chloroforme, l'alcool froid, peu solubles dans l'alcool bouillant, plus solubles dans l'acide acétique crist. bouillant. Elles fondent à 306-307° en se sublimant, et répondent à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr}, 2017; Az, 17^{cc}, 8 à 19°; Pr., 765^{mm}, 2 à 19° — soit en centièmes, trouvé : Az, 10.23 — calculé : Az, 10.56.

MM. Beilstein et Kubatow (1) l'ont préparée en faisant agir l'iode sur une solution alcoolique de la sulfocarbamide correspondante. Ils n'ont pas donné de point de fusion précis.

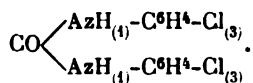
Dichlorodiphenylcarbamide 1 : 3. — Nous chauffons pendant 1 heure, à l'ébullition, au bain de sable :

Métachloraniline.....	2 molécules
Carbonate de phényle.....	1 —

Le produit de la réaction est lavé au benzène froid qui entraîne

(1) *Ann.*, t. 176, p. 51.

inol formé. Il reste comme résidu de petites aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, l'éther, le benzène, le chloroforme, peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles dans l'alcool bouillant. Leur dissolvant est l'acide acétique crist. bouillant. Elles fondent et répondent à la formule :

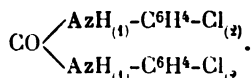


analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},2328 ; 1^{er}, 7 à 18° ; Pr., 755^{mm}, 6 à 18° — soit en centièmes, trouvé : 0.66 — calculé : Az, 10.56.

chlorodiphénylcarbamide 1 : 2. — Nous chauffons pendant 10 minutes, à l'ébullition, au bain de sable :

Orthochloraniline..... 2 molécules
Carbonate de phényle..... 1 —

le produit réactionnel est lavé au benzène froid qui dissout le produit formé et laisse de petites aiguilles blanches, insolubles dans le benzène, l'éther, le chloroforme, assez solubles dans l'alcool bouillant, très solubles dans l'acide acétique crist. bouillant. Ce produit fond à 235-236° et répond à la formule :

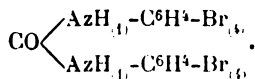


analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},2001 ; 1^{er}, 8 cc. à 16° 5 ; Pr., 750 min. à 17° — soit en centièmes, trouvé : 10.28 — calculé : Az, 10.56.

bromodiphénylcarbamide 1 : 4. — Nous chauffons au bain de sable, pendant 2 heures, à 200° :

Parabromaline..... 2 molécules
Carbonate de phényle..... 1 —

la masse réactionnelle est lavée au benzène froid qui laisse comme résidu de fines paillettes blanches, insolubles dans l'eau, l'éther, le benzène, le chloroforme, l'alcool même bouillant, peu solubles dans l'acide acétique crist. bouillant (10.00 environ). Elles ne fondent pas avant 330°, température à laquelle elles se subliment sans décomposition. Elles correspondent à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},1671; Az, 11 cc. à 17°; Pr., 763^{mm},7 à 18° — soit en centièmes, trouvé : Az, 7.78 — calculé : Az, 7.90.

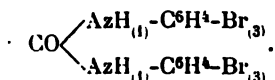
M. Otto (1) a préparé cette carbamide bromée en oxydant par HgO la sulfo-urée correspondante. Il obtint un produit très impur, impropre à l'analyse, dont il se contenta d'identifier quelques propriétés avec le produit de la réaction de l'urée sur la bromaniline à 150-170°.

M. Sarauw (2) la prépara en faisant réagir COCl² sur la parabromaniline dissoute dans le chloroforme.

Dibromodiphénylcarbamide 1 : 3. — Nous chauffons, à l'ébullition, pendant 1 heure :

Métabromaniline.....	2 molécules
Carbonate de phényle.....	1 —

Le produit de la réaction est lavé au benzène froid qui sépare le phénol formé d'un corps cristallisé sous forme d'aiguilles blanches, insolubles dans l'eau et les dissolvants neutres, assez solubles dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique crist. bouillant. Elles fondent à 263° et répondent à la formule :

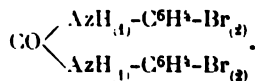


L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},3184; Az, 23^{cc},3 à 19°; Pr., 751^{mm},2 à 18° — soit en centièmes, trouvé : Az, 8.28 — calculé : Az, 7.90.

Dibromodiphénylcarbamide 1 : 2. — Nous chauffons pendant 2 heures, à 200°, au bain d'huile :

Orthobromaniline.....	2 molécules
Carbonate de phényle.....	1 —

Après lavages au benzène froid, nous obtenons de petites aiguilles blanches, fondant à 219-220°, insolubles dans l'eau, le benzène, l'éther, le chloroforme, sensiblement solubles dans l'alcool bouillant, plus solubles dans l'acide acétique bouillant et répondant la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},1016;

(1) *D. ch. G.*, t. 2, p. 409.

(2) *D. ch. G.*, t. 45, p. 45.

Az, 6^{cc},7 à 17°; Pr., 756^{mm},2 à 18° — soit en centièmes, trouvé : Az, 7.47 — calculé : Az, 7.90.

Nous avons parallèlement essayé l'action de COCl_2 sur les anilines chlorées et bromées. Cette méthode nous a conduit aux mêmes résultats.

Pour les bases solides à la température ordinaire, nous les avons chauffées en tubes scellés à 130-135°, pendant 2 heures, avec une dissolution de COCl_2 à 20 0/0 dans le toluène.

Pour les bases liquides à la température ordinaire, telles que les anilines ortho et métachlorées, ortho et metabromées, nous avons simplement versé avec précaution la dissolution de COCl_2 dans la base elle-même. La réaction est violente et produit le bruit d'un fer rouge qu'on plonge dans l'eau. La masse se solidifie instantanément, sans qu'il y ait trace de formation de goudrons. Il suffit d'entraîner l'excès de COCl_2 par des lavages au benzène froid et de faire cristalliser le résidu amorphe dans l'alcool ou mieux l'acide acétique bouillants.

Diiododiphénylcarbamide 1 : 4. — Si nous chauffons au bain d'huile la paraïodaniline en présence du carbonate de phényle, en faisant varier la température et les masses moléculaires mises en œuvre, nous n'obtenons pas de carbamide correspondante. Jusqu'à 135° il n'y a pas de réaction. Au delà de cette température, la décomposition est totale. Des torrents d'iode se dégagent et la masse goudronneuse sent fortement le phénol.

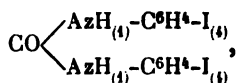
Au contraire, si nous chauffons en tube scellé, pendant 2 heures, à 130-135° :

Paraïodaniline.....	2 molécules
COCl_2 dans le toluène à 20 0/0.....	1 —

Nous obtenons, sans dégagement appréciable d'iode ni formation de goudrons, un corps blanc que nous lavons au benzène froid pour enlever COCl_2 en excès et HCl formé, et qui est insoluble dans tous les dissolvants habituels, sauf cependant dans l'acide acétique crist. bouillant, qui en dissout 0^{gr},8 environ par litre. Il cristallise de ces solutions acétiques en fines aiguilles blanches qui se subliment sans fondre au delà de 300°.

Cette diphénylcarbamide iodée possède des propriétés curieuses au point de vue de la fixité de l'iode qu'elle retient énergiquement. L'acide azotique, l'eau régale, concentrés et bouillants, ne dégagent pas son iode qui n'est mis en évidence qu'après calcination de la

substance avec un excès de chaux vive. Elle répond à la formule :



comme le prouve l'analyse suivante : matière, 0^{re} 1696 ; Az, 8^{re} 1 à 18° ; Pr., 753^{mm}, 7 à 18° — soit en centièmes, trouvé : Az, 5.91 — calculé : Az, 6.33.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Cazeneuve.)

N° 63. — Sur la tubérose, principe odorant de la fleur de tubéreuse ; par M. Albert VERLEY.

On ne connaît pas jusqu'ici d'huile essentielle extraite de la tubéreuse. La méthode usitée généralement pour obtenir le parfum de cette fleur est le procédé connu sous le nom d'enfleurage. D'autres fleurs, telles que le jasmin, la cassie, la violette, ne fournissent pas non plus d'essences par distillation avec la vapeur d'eau. Ce fait provient parfois de ce que le parfum est altérable par l'action de l'eau bouillante, et c'est ce que j'ai démontré déjà pour le jasmin. D'autres fois, l'insuccès vient de ce que l'essence existe en trop petite quantité dans la fleur et que son point d'ébullition est trop élevé. C'est ce qui a lieu pour la tubéreuse.

En opérant sur de grandes quantités de pommade de cette fleur entièrement saturée du parfum et en suivant les mêmes indications que celles que j'ai fournies pour l'extraction du principe odorant du jasmin, MM. Bush et Co, parfumeurs à Londres, sont arrivés à obtenir un extrait très concentré, débarrassé de la plus grande partie des matières grasses et des matières étrangères au parfum. Cet extrait forme une huile visqueuse, couleur jaune foncé.

67 gr. ont été soumis à la distillation dans le vide et ont fourni 32 gr. de portion volatile bouillant de 80 à 180° sous 15 mm. de pression.

Après un très grand nombre de rectifications dans le vide, j'ai réussi à isoler 7 gr. d'un produit pur bouillant à 167° sous 15 mm. C'est cette portion de 7 gr. qui a servi à toutes mes recherches.

Toutes les autres portions passant entre 80 et 165° se partagent en parties à peu près égales, entre chaque intervalle de 10°. Il n'a pas été possible d'isoler d'autres substances à point d'ébullition constant. D'ailleurs la portion bouillant à 167° possède au plus haut degré l'odeur de la tubéreuse. Ce parfum à l'état de pureté ressemble un peu à celui de la coumarine, mais est beaucoup plus suave et plus persistant.

Sa densité est 0,9707 à 8°. Son indice de réfraction $N_d = 1,51614$.

L'analyse lui assigne très exactement la formule $C^{13}H^{20}O$.
 trouvé pour la tubérone: (I) C, 81,43; H, 10,50; O, 8,37 —
 (II) C, 81,17; H, 10,41; O, 8,42 — calculé pour $C^{13}H^{20}O$: C, 81,25;
 H, 10,41; O, 8,32.

C'est un corps non saturé car il décolore une solution chloroformique de brome et une solution aqueuse de permanganate de potasse. Chauffé avec la phénylhydrazine, il s'élimine de l'eau, ce qui montre la présence du groupement CO dans la molécule. C'est donc une acétone, et il est remarquable que cette substance, que l'on appelle tubérone, ait la même formule brute que l'irone extraite par Tiemann de la racine d'iris.

Afin d'essayer de déterminer la constitution de ce corps, j'ai fait les expériences suivantes:

D'abord, j'ai constaté que ce corps n'avait aucune action sur l'hydride acétique par un titrage alcalimétrique d'une portion de solution de tubérone dans l'anhydride acétique, avant et après ébullition de quelques heures.

Cette expérience vient confirmer les résultats fournis par l'action de la phénylhydrazine et permet de conclure que l'oxygène n'étant pas sous forme alcoolique existe dans la molécule sous forme cétonique. Il est d'ailleurs très peu probable que l'oxygène existe sous forme d'oxyde analogue au furfurane ou à l'oxyde d'hexyle, car ces oxydes ne réagissent pas sur la phénylhydrazine sèche et nous nous en sommes plus loin, d'après les considérations tirées de la réfraction moléculaire, que cette hypothèse est très peu probable.

J'ai essayé ensuite l'action de l'acide chromique. 7 gr. d'acide chromique, dissous dans 300 gr. d'eau, ont été chauffés au réfrigérant ascendant pendant 2 heures avec 4 gr. de tubérone. Au bout d'un quart d'heure, on constate qu'il se dégage une forte odeur d'aldéhyde formique. La réaction finie, on épuise à l'éther et on obtient comme résidu de l'évaporation de l'éther une petite quantité d'un acide huileux ayant l'odeur d'acide gras, mais en trop petite quantité pour pouvoir être purifié et analysé.

Afin de déterminer le nombre de doubles liaisons contenues dans la molécule, nous avons versé une solution chloroformique titrée de brome dans une solution de 0^{gr},130 de tubérone et 5 cc. de chloroforme sec. La décoloration se fait instantanément, jusqu'à ce qu'on ait versé environ 0,5 mol. de brome par molécule de tubérone. On continue ensuite à verser le brome, la décoloration se prolonge encore, mais beaucoup plus lentement, et cesse totalement

lorsqu'on a ajouté à peu près une molécule de brome, même en laissant l'action se prolonger plusieurs heures.

Il faut donc admettre que la tubérone ne possède qu'une seule double liaison, et d'ailleurs le calcul de la réfraction moléculaire, d'après les chiffres fournis par l'expérience

$$\frac{(N_2 - 1)M}{(N_2 + 2)d},$$

comparé avec la réfraction moléculaire déduite des nombres donnés par Brühl pour le carbone, l'hydrogène et l'oxygène (Ph. Ch. 7.191), vient corroborer ces résultats. En effet, le produit

$$\frac{(N_2 - 1)M}{(N_2 + 2)d},$$

dans lequel $N = 1,516$, $D = 0,9707$, $M = 180$, est égal à 57,22.

La réfraction moléculaire théorique est 55,28 pour la formule $C^{13}H^{20}O$, en admettant que l'oxygène est dans la formule sous la forme du groupe CO et non sous la forme C-O-C; le chiffre théorique est donc inférieur au chiffre expérimental de : $57,22 - 55,28 = 1,94$.

Or, d'après Brühl, il faut augmenter le nombre trouvé en calculant la réfraction moléculaire en partant des éléments d'autant de fois 1,78 qu'il y a de doubles liaisons dans la molécule.

En conséquence, si on ajoute 1,78 à 55,28, on obtient le chiffre théorique vrai pour une seule double liaison dans la molécule. Ce chiffre est 57,06, très voisin du chiffre expérimental 57,22.

Il m'a été impossible, étant donné le peu de substance que j'ai eue entre les mains, de poursuivre plus loin mes recherches sur la constitution de la tubérone, mais les résultats précédents permettent d'affirmer dès maintenant :

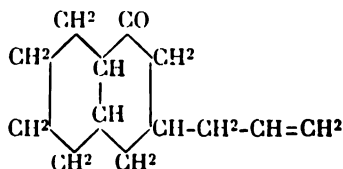
1° Que la tubérone est une acétone (action de la phénylhydrazine, de l'anhydride acétique) ;

2° Qu'elle contient probablement un groupe terminal CH^3 (production d'aldéhyde formique par oxydation chromique) ;

3° Qu'elle contient dans sa molécule 2 chaînes fermées.

Ce fait résulte évidemment de ce qu'un corps de la formule $C^{13}H^{20}O$ ne contient qu'une seule double liaison.

On pourrait admettre pour la tubérone une formule analogue à la suivante :



qui rendrait compte de tous les faits observés, mais l'histoire de ce composé étant encore très incomplète, je ne me permets de présenter cette formule qu'avec les plus extrêmes réserves.

(Travail fait au laboratoire de la Société anglo-française des parfums, à Courbevoie.)

**N° 64. — Sur quelques bases dérivées de la pipéridine ;
par M. G. ANDRÉ.**

J'ai soumis à une nouvelle étude les bases qui dérivent de la pipéridine et des carbures éthyléniques, tels que l'éthylène, le propylène et son isomère le triméthylène. La première de ces bases a été déjà l'objet de recherches de la part de Brühl. J'ai également examiné quelques bases oxygénées nouvelles, dérivées de la glycérine. Tous ces corps sont biazotés ; ceux dérivés des carbures ne renferment pas d'oxygène, ceux dérivés de la glycérine sont oxygénés.

I. Dipipéridine-éthylène. — Cette base a déjà été obtenue par Brühl (*Berichte*, t. 4, p. 739) ; cet auteur en a également décrit le dibromhydrate. Le dichlorhydrate prend facilement naissance quand on ajoute, à froid, à deux molécules de pipéridine une molécule de chlorure d'éthylène : la réaction se fait peu à peu et le liquide se remplit bientôt de fines aiguilles. A 100°, la réaction est plus rapide, il y a prise en masse par refroidissement et formation d'un magma cristallin. On peut diluer le liquide au début avec de l'alcool absolu. On obtient ainsi un produit d'addition : $2\text{H}^1\text{Cl}^2\text{C}^3\text{H}^{11}\text{Az}^2$: trouvé, Cl, 26.59 ; calculé, Cl, 26.39. Ce composé cristallin, ainsi que le dibromhydrate, traité par la potasse aqueuse, fournit la dipipéridine-éthylène ($\text{C}^3\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{C}^2\text{H}^4$). On prépare celle-ci très aisément en chauffant pendant une heure, au réfrigérant ascendant, une molécule de bromure d'éthylène et deux molécules de pipéridine en présence d'un excès de potasse aqueuse. On décante ensuite la couche huileuse surnageante, on la sèche sur de la potasse et on la rectifie. La base bout à 261° (H, 760 mm.). C'est une huile incolore, à odeur faible de pipéridine. Sa densité à 15° est égale à 0,9364. Brühl décrit cette base comme étant solide à 15° ; je n'ai pu la solidifier, même à -23°. De même que l'éthylène-diamine, elle forme très facilement avec l'eau un hydrate. Il suffit, en effet, d'en mettre une petite quantité dans un tube à essai (ou 2 cc.) et d'y ajouter quelques gouttes d'eau, puis de remuer le tout avec une baguette de verre. En promenant le liquide huileux sur les parois du tube il se forme, à la température ordinaire et peu

à peu, des cristaux volumineux d'un hydrate qu'on isole et qu'on sèche sur du papier. Il est plus commode d'abandonner dans un vase en forme de dessiccateur la base mise dans un verre de montre au-dessus d'une couche d'eau. Au bout de quelques jours, on trouve dans le verre de montre de très beaux cristaux de l'hydrate $C^2H^4(C^5H^{10}Az)^2 + 3H^2O$. J'ai trouvé C, 57.37; H, 12.07; Az, 11.18 0/0; le calcul demande C, 57.60; H, 12.00; Az, 11.20. Ces cristaux fondent par la chaleur en se dissociant et ils représentent les deux composants.

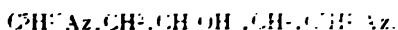
II. — J'ai essayé d'obtenir une base analogue à la précédente en partant du chlorure ou du bromure d'éthylidène et de la pipéridine. Le chlorure d'éthylidène (1 moléc.), chauffé avec deux molécules de pipéridine au réfrigérant ascendant pendant quelques heures, ne fournit qu'un faible précipité cristallin. L'analyse de ce précipité conduit à une formule voisine de $C^2H^4Cl^2(C^5H^{11}Az)^2$, mais la teneur en chlore est un peu plus forte que ne l'indique cette formule, la teneur en carbone plus faible. On a évidemment affaire à un mélange dont je n'ai pu séparer une espèce bien définie. Quand on mélange à froid du bromure d'éthylidène (préparé par l'action du chlorobromure de phosphore sur l'aldéhyde et rectifié plusieurs fois) avec de la pipéridine, l'action est lente, l'échauffement peu considérable. Si on chauffe, la réaction commence, le liquide entre en ébullition et laisse déposer, par refroidissement, une masse cristalline jaune, qu'on a reprise par l'alcool absolu. Il se dépose, par évaporation du solvant, des aiguilles rougeâtres, assez altérables qui, comme dans le cas du chlorure d'éthylidène, me paraissent être un mélange de plusieurs composés. En traitant, comme plus haut, un mélange de 1 moléc. de bromure d'éthylidène fraîchement préparé et de deux molécules de pipéridine par de la potasse aqueuse au réfrigérant ascendant, on obtient une huile qui, séchée sur de la potasse et rectifiée, se décompose à l'ébullition à la pression ordinaire et même dans le vide. Entre 160 et 200°, on recueille quelques gouttes seulement d'un liquide rougeâtre. Si, dans cette réaction, une base analogue à celle décrite plus haut prend naissance, cette base est très instable.

III. — J'ai préparé un dérivé propylique nouveau en faisant réagir, au réfrigérant ascendant pendant 15 heures, une molécule de bromure de propylène sur deux molécules de pipéridine en présence d'une solution aqueuse de potasse. On décante la couche huileuse formée, on la sèche sur de la potasse solide. On obtient ainsi un liquide bouillant à 268-269° (11, 745 mm.), dont la densité à 16° est égale à 0,9225. La formule de cette *dipipéridine-méthyl-*

éthylène est $C^5H^{10}Az.CH(CH^3)CH^3.C^5H^{10}Az$. L'analyse a donné : C, 73.58 ; H, 12.38 ; Az, 13.73 ; la formule ci-dessus demande : C, 74.28 ; H, 12.39 ; Az, 13.33. Cette base qui ne se solidifie pas dans le chlorure de méthyle bouillant est presque insoluble dans l'eau. Agitée avec ce liquide en refroidissant, elle semble donner naissance à un hydrate cristallin, relativement stable à basse température, mais qui se dissocie avec une extrême facilité sitôt que la température s'élève un peu. Aussi n'a-t-il pas été possible de fixer sa formule.

IV. — Le bromure de triméthylène et la pipéridine fournissent, quand on traite le mélange par de la potasse aqueuse à chaud, une base liquide, déjà signalée par A. Töhl (*Berichte*, t. 28, p. 2219), pour laquelle j'ai trouvé, après plusieurs rectifications, un point d'ébullition de 278-279° (H, 752 mm.). Elle répond à la formule de la *dipipéridine-triméthylène* $C^5H^{10}Az.CH^3.CH^3.CH^3.C^5H^{10}Az$. Sa densité, à 16°, est égale à 0,9183 ; elle ne se solidifie pas à -23°. Quand on mélange cette base avec un peu d'eau, qu'on agite en refroidissant et en répartissant le liquide sur les parois du vase, il y a formation de petits prismes transparents très nets. On a égoutté rapidement les cristaux dans du papier, car ils se dissocient dès la température ordinaire. L'analyse leur assigne la formule : $C^5H^8.C^5H^{10}Az.2-8H^2O$; j'ai trouvé : C, 43.49 ; H, 11.71 ; Az, 7.65 ; la théorie exige : C, 44.07 ; H, 11.86 ; Az, 7.90 0 0.

V. — La dibromhydrine-2 préparée par le procédé de O. Aschan et bouillant à 109-110° sous 25 mm. de pression, chauffée avec de la pipéridine en présence de potasse aqueuse pendant 12 heures au réfrigérant ascendant, fournit un liquide qui, séché sur de la potasse et rectifié dans le vide, bout à 170-171° (H, 15 mm.). Sa densité à 15° est égale à 0,9812. La formule de ce corps, qu'on pourrait appeler *triméthylénol-dipipéridine*



demande : C, 69,02 ; H, 11,51 ; Az, 12,34 ; on a obtenu : C, 69,15 ; H, 11,41 ; Az, 12,44. Cette base donne facilement avec le perchlorure, un chloropécatate très net et cristallin.

VI. — La dibromhydrine-3 préparée par le même procédé que l'alcool allylique et bouillant à 114-117° sous 17 mm. de pression, traitée aux mêmes conditions, avec la pipéridine, fournit une base cristalline, la *triméthylène-pipéridine* $C^5H^{10}Az.CH^2.CH(CH^3).CH(CH^3).CH^2.C^5H^{10}Az$. Sa densité est égale à 0,9877. Elle bout à 174-175° sous 23 mm. de pression. L'analyse les chiffres suivants : C, 69,15 ; H, 11,51 ; Az, 12,34 ; on a

est isomérique avec la précédente. Aucune de ces deux dernières bases ne fournit d'hydrate, par agitation prolongée et refroidissement, au contact de l'eau.

N° 65. — Observations sur le dosage de l'azote par le procédé Kjeldahl; par MM. MAQUENNE et ROUX.

Dans la pratique du procédé Kjeldahl, aujourd'hui en usage dans tous les laboratoires de chimie agricole, on a coutume, après attaque de la matière par l'acide sulfurique et le mercure, d'éliminer celui-ci par le sulfure de sodium, que l'on ajoute, en léger excès, à la soude qui doit alcaliniser la liqueur.

La précipitation du métal a pour but d'empêcher la formation ultérieure de combinaisons ammoniomercuriques, difficilement décomposables par les alcalis, et par suite d'assurer la libre distillation de l'ammoniaque.

L'emploi du sulfure de sodium ne laisse pas cependant que d'offrir certains inconvénients qui ont déjà été l'objet de nombreuses remarques; le plus fréquent est la production de corps sulfurés volatils, entre autres d'acide sulfhydrique, qui distillent en même temps que l'ammoniaque et gênent le titrage final, surtout lorsqu'on l'effectue, comme d'habitude, en présence de tournesol. Un autre, sur lequel on n'a pas encore, à notre connaissance, appelé l'attention, résulte de la solubilité du sulfure mercurique dans les sulfures alcalins : la précipitation reste incomplète et, dès lors, rien ne s'oppose à ce qu'il se reforme des composés ammoniés, semblables ou identiques à ceux que l'on se proposait de détruire.

En présence de ces faits, nous avons pensé qu'il serait préférable d'effectuer la séparation du mercure en liqueur acide, alors que ses combinaisons ammoniacales n'existent pas encore, et d'amener immédiatement ce métal sous une forme telle qu'il résiste à toutes les opérations subséquentes, sans se redissoudre ni dégager aucun produit volatil autre que l'ammoniaque ou la vapeur d'eau.

Nous y avons réussi en remplaçant le sulfure par l'hypophosphite de sodium, qui précipite le métal à l'état libre et d'une façon absolument complète.

L'emploi de ce nouveau réactif est d'ailleurs aussi simple que possible : on l'introduit dans le liquide sulfurique étendu et encore chaud, par charge de 1 gramme, que l'on mesure approximativement dans une petite cuiller métallique, puis on agite. La précipitation du mercure s'effectue presque instantanément et d'une manière brusque; on la complète en chauffant le tout jusque vers 60-70°.

retroïdit, on ajoute la soude, en même temps qu'une pincée de ponce calcinée en poudre, et on distille comme à l'ordi-

épart de l'ammoniaque s'effectue généralement plus vite : le sulfure de sodium, et l'opération est terminée après re d'ébullition, alors qu'il a passé de 40 à 45° de liquide. résultats sont exacts, souvent un peu plus forts que dans le sulfure de sodium ; ils sont en général identiques à ceux que a chaux sodée.

n jugera par le tableau suivant, dans lequel nous avons réuni s dosages comparatifs, effectués sur des substances d'origine e ou animale, de richesse très différente.

MATIÈRES ANALYSÉES.	PROCÉDÉ KJELDHAL.		CHAUX SODÉE.
	Hypophosphite.	Sulfure.	
u de coton	4.45	4.39	4.48
u de colza	6.84	6.70	6.87
le blé	1.86	1.89	1.91
le féverolles	5.24	"	5.29
	5.25	"	
de corne	14.31	14.12	14.30
	14.28	14.11	
sséché	7.73	7.69	7.78
	7.78	7.79	

méthode n'est bien entendu applicable, comme le procédé f de Kjeldahl, qu'aux matières qui sont régulièrement atta- par l'acide sulfurique, et à ce sujet, nous ne saurions trop nander, ainsi du reste que l'ont déjà fait plusieurs personnes, longer l'ébullition longtemps encore après la décoloration te du mélange ; c'est seulement dans ces circonstances que ut être certain d'avoir ramené à l'état d'ammoniaque toutes nes complexes qui se forment au début de l'attaque et qui ne ie lentement comburées, même en présence de sulfate de e. Nous ajouterons que ce dernier sel nous a paru être le ficace de tous les corps qui ont été proposés jusqu'à présent de faciliter l'oxydation des matières organiques.

ploi du zinc, pour régulariser l'ébullition du liquide alcalin, toujours donné des surcharges, à cause de l'action réductrice métal exerce sur les nitrates contenus dans la soude ; enfin, titution, conseillée par Kjeldahl, d'un dosage iodométrique à

l'essai alcalimétrique ordinaire ne nous a pas semblé offrir les mêmes garanties d'exactitude que le mode opératoire dont nous venons de parler.

Nous croyons donc être en droit de recommander celui-ci d'une manière toute spéciale, et notre plus vif désir est qu'il puisse rendre aux chimistes agricoles les mêmes services qu'il nous a rendus dans l'analyse des substances végétales.

N° 66. — Séparation de la méthyléthylcétone et de l'alcool éthylique ; par M. R. DUCHEMIN.

Dans leur communication à l'Académie des sciences sur les huiles d'acétone, MM. A et P. Buisine prétendent que la méthyléthylcétone serait un excellent dénaturant, à la fois par son prix de revient peu élevé et par la difficulté que présente sa séparation d'avec l'alcool éthylique. Nous avons voulu rechercher si vraiment, pour la régie, la méthyléthylcétone offrirait des garanties de dénaturation suffisantes et nous croyons pouvoir répondre négativement.

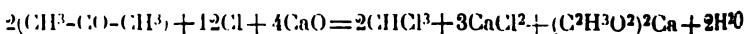
Nous avons pu, en effet, obtenir la séparation des huiles d'acétone de la façon suivante :

A 500 cc. d'alcool à 95°, dénaturé par 10 cc. de méthyléthylcétone, nous avons ajouté 20 gr. de chaux vive sous forme d'un lait de chaux d'environ 500 cc. et une quantité de chlorure de chaux correspondant à 50 gr. de chlore.

Le mélange a été effectué dans un ballon énergiquement refroidi par un courant d'eau froide, de façon à éviter toute attaque de l'alcool.

Après environ 2 h. de contact, une simple filtration suivie d'une rectification obtenue avec un tube Lebel et Henninger à 3 boules nous a donné : 15 cc. de chloroforme, 475 cc. d'alcool à 95°, c'est-à-dire 95 % de l'alcool employé.

Le chloroforme s'est formé aux dépens de l'acétone, probablement d'après l'équation :



L'alcool obtenu par ce fractionnement était complètement exempt d'acétone, sans aucune odeur ni arrière-goût.

Il est évident que tout fraudeur intelligent, avec un matériel peu coûteux, pourrait ainsi se débarrasser de la méthyléthylcétone et régénérer l'alcool.

Il nous paraît intéressant, à côté de ce procédé fort simple, d'en

indiquer un autre, plus compliqué, mais que l'on peut, cependant, facilement réaliser en laboratoire.

Il consiste à préparer avec l'alcool dénaturé (par les huiles d'acétone) et de l'acide tartrique, l'acide éthyltartrique que l'on fait cristalliser ; on purifie les cristaux par pression entre deux feuilles de papier à filtre, on les dissout dans l'eau et l'on décompose l'acide par la potasse et une ébullition prolongée. On régénère ainsi la presque totalité de l'alcool, complètement exempt de méthyléthylcétone.

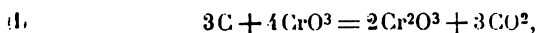
Nous devons aussi ajouter que l'on doit pouvoir détruire la méthyléthylcétone par électrolyse, mais nous n'avons pu, jusqu'à présent, poursuivre jusqu'au bout cette étude, que nous espérons bientôt achever.

N° 67. — Dosage volumétrique du carbone ; par MM. Henri IMBERT et P. COMPAN.

Nous avons entrepris les essais suivants en vue du dosage du carbone pur déposé en couches très faibles sur des lamelles de verre.

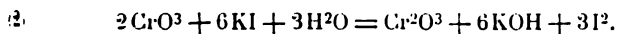
Le procédé repose sur les données indiquées ci-dessous :

Une solution sulfurique d'acide chromique oxyde le carbone, en donnant de l'acide carbonique et du sulfate chromique. Ne tenant pas compte de l'acide sulfurique on peut représenter la réaction par la formule



d'où il résulte qu'à 36 de carbone correspond 400 d'acide chromique réduit.

D'autre part une solution sulfurique d'acide chromique agit sur l'iodure de potassium en excès en mettant l'iode en liberté d'après l'équation



100 de CrO_3 mettent en liberté $3 \times 127 = 381$ d'iode qu'on peut titrer à l'hypo-sulfite de soude.

De très faibles quantités de carbone pur peuvent être dosées par ce procédé.

Nous avons opéré comme il suit :

Un poids déterminé de carbone, placé dans un vase de Bohême, est additionné d'un volume déterminé et en excès d'une solution titrée d'acide chromique et d'un peu d'acide sulfurique à 4 0/0 : le

liquide est évaporé d'abord au bain de sable ; puis, lorsqu'il est réduit à un faible volume, au bain-marie.

La couleur n'en paraît pas modifiée jusqu'au moment où il prend une consistance sirupeuse, mais à ce moment elle vire du jaune au jaune verdâtre (une teinte bleu verdâtre bien franche indiquerait que la quantité d'acide chromique employée est insuffisante); dans ces conditions, le carbone est entièrement brûlé.

On introduit alors le résidu étendu d'eau dans une ampoule à brome, on ajoute de l'iodure de potassium en excès et si l'iode n'est pas mis en liberté, une nouvelle quantité d'acide sulfurique à 4 0/0 : on épuise à quatre ou cinq reprises le liquide avec du sulfure de carbone qu'on recueille dans un flacon bouché à l'émeri : lorsque l'épuisement est complet le sulfure reste incolore et le liquide surnageant à une teinte bleu verdâtre.

La solution sulfocarbonique d'iode est agitée avec du bicarbonate de soude à 5 0/0, afin de neutraliser l'acide sulfurique libre, puis titrée au moyen de l'hyposulfite de soude en observant les précautions habituelles.

Du volume d'hyposulfite employé on déduit l'acide chromique restant et par différence celui disparu ; d'après l'équation (2), on calcule le poids de carbone qui a été brûlé.

Nous avons opéré sur des poids de carbone successifs de 0^{gr},018, 0^{gr},040, 0^{gr},025 ; et avons trouvé : 0^{gr},0171, 0^{gr},0338, 0^{gr},02422.

Ce carbone avait été préparé en déposant du noir de fumée sur une plaque de verre qui est ensuite lavée à l'alcool (1) pour entraîner les produits pyrogénés : la concordance des résultats montre qu'il était très sensiblement pur.

Cette méthode offre une très grande sensibilité : en opérant sur une solution à 3^{gr},81 d'hyposulfite de soude par litre correspondant à 1^{gr},945 d'iode, on apprécie très bien la décoloration complète du sulfure de carbone à une goutte près : or, 0^{gr},0111 d'acide chromique correspondent à 0^{gr},0423 d'iode et à 0^{gr},001 de carbone.

Entre deux opérations successives faites sur le même volume de CrO_3 avant et après la réduction par le carbone, 0^{gr},001 de celui-ci correspondra à 0^{gr},0423 d'iode mis en liberté en moins et par conséquent à une différence de 21^{cs},7 d'hyposulfite à employer.

Aussi avons-nous opéré ensuite sur un couvre objet de microscope recouvert d'une légère couche de noir lavé. Les solutions titrées correspondaient à la solution d'hyposulfite à 3^{gr},8 par litre et nous avons pu évaluer à 0^{gr},0013 la quantité de carbone déposé.

(1) CROVA et COMPAN, *Comptes rendus*, t. 126, p. 707; 1898

sensibilité de la méthode, permet suivant nous, d'apprécier exactement le milligramme.

Pour établir ce procédé nous avons dû nous préoccuper du rôle de l'acide chromique par mise en liberté de l'iode, d'un titre et titrage de l'iode.

Les résultats obtenus correspondaient très exactement à ceux obtenus par la méthode pondérale par précipitation à l'état de chromate de plomb.

La facilité avec laquelle l'iode est mis en liberté à froid par une action sulfurique d'acide chromique nous a conduit à effectuer ce réactif la séparation du brome et de l'iode.

Nous avons opéré successivement sur

10 cc. d'une solution d'iodure

10	—	—	+	10 cc. d'une solution de bromure.		
10	—	—	+	20	—	—
10	—	—	+	30	—	—

Le volume de la solution titrée d'hyposulfite de soude nécessaire à la décoloration du sulfure de carbone a été de 9^{cc},80 pour ces diverses opérations et cela quel que soit l'excès d'acide chromique ou l'acide sulfurique employés. Le brome n'est donc pas mis en liberté dans les conditions de l'expérience; nous avons éprouvé seulement un peu plus de difficulté dans l'épuisement. Ce n'est vingt-quatre heures après la séparation de l'iode, que le sulfure de carbone laissé au contact de la solution s'est légèrement coloré jaune.

On pourrait donc, pensons-nous, modifier le procédé Carnot, adopté récemment dans le *Bulletin* (3^e série, t. 19, p. 251), en substituant pour la séparation du brome et de l'iode, la solution aqueuse froide d'acide chromique à l'acide sulfurique nitreux.

BIBLIOGRAPHIE.

Leçons de chimie physique; par M. VAN'T HOFF. (Traduction de M. CORVISY, librairie Hermann.)

Les leçons de chimie physique de M. Van't Hoff réunissent à une vieille édition considérablement revue et augmentée de son *cinquième* *ouvrage* *chimique* un exposé très développé des appli-

cations de la théorie des ions aux phénomènes chimiques. La traduction de M. Corvisy est appelée à rendre un réel service aux chimistes français en leur permettant de se mettre au courant des problèmes qui retiennent plus particulièrement à l'heure actuelle l'attention des savants étrangers.

Ces leçons ne constituent pas, comme leur titre pourrait le laisser croire, un exposé systématique d'une branche limitée et bien définie de la science. M. Van't Hoff dans son introduction prévient les lecteurs qu'il a surtout cherché à mettre en relief les études faites dans son laboratoire ou aux environs. On sait que M. Van't Hoff est académicien à Berlin. Cette situation en regard des avantages considérables qui lui sont attachés impose à ses titulaires l'obligation de produire chaque année un certain nombre de travaux et de publications d'un caractère *personnel*. Cela explique pourquoi dans ce traité de dynamique chimique on ne rencontre pas même les noms des deux fondateurs de la dynamique chimique : de H. Sainte-Claire Deville qui a découvert la réversibilité chimique, de W. Gibbs qui a découvert les conséquences de cette réversibilité.

Ce point de vue un peu spécial, une fois compris, on doit louer sans réserve la clarté avec laquelle sont exposées les différentes questions de mécanique chimique passées en revue. L'auteur s'est scrupuleusement astreint, comme il l'indique dans sa préface, « à développer toute loi en partant d'un exemple concret traité expérimentalement ; à représenter, autant que possible, tous les résultats par un graphique, et à terminer par une conclusion, suivie de développements théoriques sur la généralité et la portée de cette conclusion ».

Cette méthode d'exposition est extrêmement avantageuse pour les lecteurs qui ne sont pas au courant des nouvelles doctrines chimiques et voudraient commencer à les étudier. La lecture de cet ouvrage sera encore profitable aux chimistes plus expérimentés qui trouveront réunis là une série d'exemples aujourd'hui classiques à l'étranger et qu'il est nécessaire d'introduire dans l'enseignement en France, si nous ne voulons pas rester isolés au milieu du mouvement scientifique général.

Les sujets abordés dans les leçons de chimie physique se rapportent à trois ordres d'idées différents, présentant cependant entre eux de nombreux points de contact.

Les questions d'équilibre chimique sous la dépendance directe de la thermodynamique.

La théorie des ions dans ses rapports avec les conductibilités

es d'une part, et d'autre part, avec les abaissements
x des points de congélation.

quelques faits se rattachant aux vitesses élémentaires des
mes chimiques.

tre la distinction entre ces trois ordres de considération
aractère scientifique n'est pas le même aurait gagné à être
par des séparations plus nettes. Le lecteur pourra parfois
arassé pour faire le départ entre les lois certaines défini-
acquises à la science, les spéculations théoriques, encore
à discussion et les données purement empiriques qui ne
des matériaux réunis en vue d'une utilisation scientifique
e.

mière partie des leçons de chimie physique est consacrée
e de l'équilibre chimique proprement dit. On y trouve
s les principales expériences faites dans ces dernières années
nde et en Allemagne. Les expériences de M. Stortenbeker,
chlorures d'iode (p. 68) méritent une mention à part. C'est
lui le meilleur exemple que l'on puisse choisir pour
me idée générale des phénomènes d'équilibre. Ce n'est pas
exceptionnel, en quelque sorte anormal, comme celui des
s à tensions fixes de dissociation ; ce n'est pas cependant
assez compliqué pour que l'exposé en soit bien difficile,
est un de ceux dont l'étude expérimentale a été faite de la
plus complète. Il convient parfaitement pour faire com-
par exemple, la signification théorique et l'importance
de la loi des phases de W. Gibbs.

de des phénomènes de dissolution occupe comme de juste
ce importante dans l'ouvrage de M. Van't Hoff. On doit si-
en particulier les expériences de M. Alexeief sur la solubilité
e des liquides, celles de M. Bakkhuis Roozeboom sur le
e de calcium et le chlorure ferrique ; dans les systèmes chi-
plus complexes, les très intéressantes études de M. Van
ide sur la décomposition en présence de l'eau du sulfate
de potassium et de magnésium. Enfin, M. Van't Hoff donne
mé sommaire des recherches capitales qu'il poursuit actuel-
sur les équilibres auxquels peuvent donner naissance les
ssels quise rencontrent dans les eaux de la mer recherches
vies en vue d'expliquer la formation du gisement de
rt et les différentes phases des opérations mises en œuvre
traitement industriel de ces sels.

econde partie des leçons de chimie physique est consacrée
éorie des ions. On sait que la loi de Raoult sur les tensions

de vapeur des solutions, conduit pour les abaissements des points de congélation et les pressions osmotiques à des lois particulières qui sont en défaut pour certaines dissolutions, entre autres, pour les solutions aqueuses. L'expérience montre que les dissolutions semblables jouissent en outre d'une propriété spéciale, la conductibilité électrolytique. Arrhénius explique cette conductibilité en admettant qu'elle n'appartient pas en propre au corps dissous, mais à ses ions dissociés. L'existence de ces ions en liberté explique en même temps les anomalies dans les tensions de vapeur des mêmes solutions. Et, ce qui est très remarquable, le degré de dissociation du corps dissous a exactement la même valeur, qu'on le calcule en partant de mesures de conductibilité électriques ou de mesures d'abaissements des points de congélation (p. 112 et suiv.). La théorie a donc non seulement une valeur qualitative, mais encore quantitative. Cette partie des leçons de M. Van't Hoff mérite une attention toute particulière, quelque opinion que l'on ait d'ailleurs sur la validité de l'hypothèse physique qui sert de base à toute cette théorie. Il est bien possible, probable même que la théorie des ions fera un jour ou l'autre place à une théorie qui rende mieux compte de l'ensemble des propriétés des dissolutions, comme aujourd'hui en optique la théorie des ondulations a supplanté celle de l'émission. Mais de même que les lois de la réflexion n'ont pas été ébranlées par ce changement de théorie, les lois numériques vérifiées par l'expérience survivront nécessairement à la théorie des ions, qui aura en tout cas eu le mérite d'aider à leur découverte.

La dernière partie de l'ouvrage de M. Van't Hoff présente un intérêt bien inférieur à celui des deux premières parties ; l'étude des vitesses des phénomènes chimiques n'est guère qu'une réminiscence historique. C'est en effet, par la considération de ces vitesses que l'auteur avait, au début de ses travaux, abordé l'étude de la mécanique chimique, mais il se convainquit bientôt de la stérilité de cette méthode. Il se retourna alors du côté de la thermodynamique ; c'est avec son aide qu'il réussit à établir les lois des pressions osmotiques, les lois de dissolution dont la découverte a justement illustré son nom.

LE CHATELIER.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 10 MARS 1899.

Présidence de M. HANRIOT.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. MARCH, 15, rue de Vaugirard.

Est nommé membre non résident :

M. DELACHROIX, essayeur à la garantie, Grande-Rue, à Besançon.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. A. COLANI, 19, rue Vauquelin, présenté par MM. DE CLERMONT et GRANGER.

M. ADNET, rue Vauquelin, présenté par MM. HANRIOT et BERTRAND.

M. le Dr GRUSKIEVICZ, assistant à l'Université de Fribourg, a déposé un pli cacheté à la date du 2 mars 1899.

M. Paul BOUCRET, 21, rue du Val-de-Grâce (Paris), a déposé un pli cacheté à la date du 10 mars.

M. POURRET, au laboratoire de M. Friedel (Paris), a déposé un pli cacheté à la date du 10 mars.

M. PIERRON, chef des travaux à l'École de chimie industrielle, 4, rue Sala (Lyon), a déposé un pli cacheté à la date du 7 mars.

L'exposition annuelle de la Société française de physique aura lieu pendant la semaine de Pâques, les vendredi 7 et samedi 8 avril.

Les membres de la Société qui désirent la visiter trouveront des cartes au secrétariat général.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Un ouvrage de M. A. Mermet, intitulé : *Manipulations de chimie*, précédé d'une préface de M. Friedel;

Les Annales de la Brasserie et de la Distillerie, de Fernbach.

M. BLANC fait part à la Société de ses recherches sur quelques bases dérivées de l'acide isolauronolique.

Le nitrile $C^8H^{13}CAz$, hydrogéné par le sodium dans l'alcool bouillant, fournit la base saturée $C^8H^{15}CH^3AzH^2$, liquide incolore bouillant à 185° à la pression ordinaire; dans aucun cas la base non saturée $C^8H^{13}CH^2AzH^2$ n'a pu être obtenue.

L'amine $C^8H^{15}CH^2AzH^2$, pour laquelle le nom de dihydro-isolauronamine est proposé, se comporte à tous égards comme une base primaire. M. Blanc a préparé un grand nombre de ses dérivés : le chlorhydrate, f. à 265° ; le chloroplatinate, poudre jaune, insoluble dans l'eau; le chloraurate, qui se modifie très aisément; le sulfate, f. à 249° , etc.

L'azotite a pu être obtenu à l'état libre; sa solution aqueuse est assez stable à chaud, à condition toutefois qu'elle soit bien neutre.

Le dérivé benzoylé fond à 51° ; l'urée correspondante à 102° .

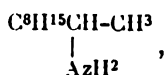
La dihydro-isolauronamine réagit avec énergie sur l'iode d'éthyle en donnant principalement la base monoéthylée $C^8H^{15}CH^2AzHC^2H^5$.

La base diéthylée se forme en très petite quantité seulement et peut être très aisément séparée de la première, ainsi que de la base primaire qui n'a pas réagi, au moyen du nitrite de soude.

La base secondaire fournit, en effet, un dérivé nitrosé facile à séparer par entraînement à la vapeur d'eau. Ce dérivé nitrosé donne le chlorhydrate de l'amine quand on le traite par l'acide chlorhydrique concentré. La base est un liquide incolore, bouillant à 205° à la pression normale; elle fournit des dérivés bien cristallisés. L'azotite, très stable en solution neutre, constitue des prismes fusibles à 161° ; en solution acide et à l'ébullition, il donne le dérivé nitrosé.

La base tertiaire bout vers 232° ; son chlorhydrate, très soluble dans l'eau et l'alcool, fond à $182-183^\circ$.

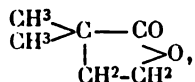
La cétone $C^8H^{18}COCH^3$, traitée par le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'oxyde de zinc, fournit une oxime qui, réduite, donne la base saturée correspondante :



bouillant à 190° ; le chlorhydrate fond à 230° .

M. MOURZU communique le résumé de ses recherches sur quelques éthers-oxydes de la pyrocatéchine à fonction aldéhyde, acétal ou acétone.

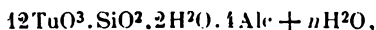
M. E. E. BLAISE a essayé de préparer la diméthylbutanolide suivante :



par diazotation de l'amino-acide correspondant. Cette méthode n'a pas conduit au but cherché. L'amino-acide n'est pas stable à l'état de liberté; il se transforme en une diméthylpyrrolidone fusible à 65°. Le chlorhydrate, le bromhydrate et le sulfate de l'amino-éther correspondants fondent respectivement à 112, 141, 145°.

Les mêmes dérivés ont été obtenus par action de l'hyprobromite de potassium sur le diméthylglutaramate de sodium, ce qui détermine la constitution de l'acide diméthylglutarique.

M. Gabriel BERTRAND a étudié l'emploi de l'acide silicotungstique comme réactif général des alcaloïdes. Ce corps donne, avec les solutions neutres ou acides des sels d'alcaloïdes, des combinaisons extrêmement peu solubles de formule :



parfaitement stables, faciles à analyser et dont on peut régénérer l'alcaloïde par la simple action des alcalis, ou même de l'ammoniaque étendue.

MM. CATHELINÉAU et HAUSSEUR présentent une note sur l'huile de Cade, comme suite à leur travail à ce sujet publié en 1898.

M. PONSOT présente une note relative à des réflexions sur les résultats cryoscopiques de M. Raoult.

M. LE CHATELIER dépose, au nom de M. Prud'homme, une note sur les hydrosulfites d'ammonium.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 15 MARS 1899.

Présidence de M. HALLER.

Le dérivé monobromé du benzylcamphre droit (p. f. 94° [α]_D = +61°), déjà signalé par MM. *Haller et Minguin*, traité de la potasse alcoolique, donne naissance à du benzylidène camphre droit

$\text{C}^6\text{H}^{14} \begin{array}{l} \text{C}=\text{CHC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ qui possède le même point de fusion

même pouvoir rotatoire que le benzylidène camphre obtenu par l'action directe de l'aldéhyde benzoïque sur le camphre sodé. Le dérivé bromé en question possède donc l'une ou l'autre des

formules $\text{C}^6\text{H}^{14} \begin{array}{l} \text{CBrCH}^2\text{C}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ ou $\text{C}^6\text{H}^{14} \begin{array}{l} \text{CHCHBrC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{CO} \end{array}$.

Quand on fait agir deux molécules de brome sur une molécule de benzylcamphre, on obtient un produit visqueux incristallisable qui, traité par la potasse alcoolique, donne naissance à deux dérivés monobromés du benzylidène camphre, l'un fondant à 129-130° [α]_D = +315° et l'autre fondant à 105° (α)_D = +283°. Ces dérivés se forment aussi quand on chauffe le benzylcamphre monobromé avec le brome et qu'on traite le produit de la réaction de la potasse alcoolique. Dans ces deux dérivés, le brome est sans aucun doute soit dans le noyau benzénique, soit dans le noyau camphre. L'étude de ces corps est continuée.

MM. A. HALLER et GUYOT ont appliqué à l'acide diméthylamino-méthoxybenzoylbenzoïque le procédé général de transformation des acides amidobenzoylbenzoïques en anthraquinones : réduction

de l'acide benzoylé en acide benzylé $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{CH}^2-\text{C}^6\text{H}^3 \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \begin{array}{l} \text{OH} \\ | \\ \text{Az}(\text{CH}^3)_2 \end{array}$

suivie d'oxydation du benzylé en benzoylé dant à 204° et condensation de ce dernier en anthraquinone par le moyen de l'acide sulfurique à 30 0/0 d'anhydride. On obtient, après traitement approprié, des petites aiguilles blanches qui sont constituées par l'anthraquinone hydroxylée, diméthylamidée, sulfonée. Les deux groupes OH et Az(CH³)₂ occupent les positions 1, 3 du même noyau; quant au groupe sulfoné, sa position reste à déterminer.

MM. GUNTZ et FÉRÉE ont repris l'étude des amalgames de baryum et de strontium, dont l'existence avait été contestée par M. Korp et ses nouveaux résultats confirment leurs anciennes recherches. La composition des amalgames varie, en effet, avec la pression à laquelle ils ont été soumis, variation faible pour les amalgames simples, formés avec grand dégagement de chaleur (Ba, Sr, Na, etc.), énorme, au contraire, avec un grand nombre d'autres amalgames, comme ceux de Fe, Cr, Ni, Co, Mo, etc., et où la pression à la main dans la peau de chamois donne deux séries de produits de même constitution : FeHg^3 , CrHg^3 , CoHg^3 et MoHg^9 , g^9 .

MULLER démontre qu'on peut remplacer par une formule les tableaux de Bredig (*Zeit physik. Ch.*, 1894, t. 13, p. 38,) et de F. Kohlrausch (*Wied. Ann.*, 1898, t. 66, p. 794) relatifs à la conductibilité électrique des solutions étendues des monovalents. Il est ainsi possible de calculer, en partant d'une conductibilité μ (conductibilité moléculaire exprimée en inverse m.), prise à une dilution quelconque v (nombre de litres tenant en solution une mol. gramme du sel), la conductibilité μ_∞ des solutions infiniment diluées, aux températures de 18 et de 25°. Cette formule est $\mu = \mu_\infty - Av^{(0,41504)}$. Les valeurs de A sont, à 18 et à 25°, respectivement à 52,72 et 62,15. Si on remarque que l'exposant de v est pratiquement égal à $\sqrt{2} - 1$, on peut exprimer la présente formule en disant que le nombre de molécules non ionisées $\left(\frac{\mu}{\mu_\infty} \right)$ contenues dans un litre de la solution est égal à $\left(\frac{1}{v} \right)^{\sqrt{2}}$, c'est-à-dire est proportionnel à la puissance $\sqrt{2}$ de la diluité de la liqueur.

Dans ses études cristallographiques sur un certain nombre de composés du camphre, mis très obligeamment à sa disposition par M. L. MULLER, M. MINET (1) n'a jamais constaté de facettes herminières, pendant tous ces corps jouissent du pouvoir rotatoire à l'état de solution (loi de Pasteur). Il a alors appliqué la méthode de dissolution, et ce sont les résultats qu'il a obtenus avec le benzaldehyde droit et gauche, qu'il expose à la Société. Plongé dans le benzène ou le benzène pendant une minute environ, le benzaldehyde se recouvre sur les faces m de belles figures de corrosion

dissymétriques, pour la plupart dirigées de l'angle *e* vers l'angle *a* du prisme orthorhombique. On remarque des plages où elles sont parallèles aux arêtes verticales, ce qui montre que les éléments cristallins, par leur assemblage, essaient de corriger la dissymétrie de l'élément primordial, de la molécule chimique, de façon à former un individu parfait géométriquement. Les figures formées sur la gauche sont énantiomorphes avec celles formées sur la droite. Sur les autres faces, on n'a jusqu'à présent rien obtenu de net, ce qui n'a rien d'étonnant, car la zone *m* est la zone de plus grande solubilité. Un cristal de benzalcampbre, en effet, plongé dans du toluène, se creuse suivant la zone *m*, et à un moment donné les faces *p* subsistent presque seules.

M. Grégoire DE BELLEMONT montre que les éthers méthoxy et éthoxyméthylèncyanacétiques, traités par l'aniline, donnent avec rendement théorique une série unique de dérivés anilidométhylène

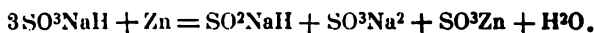
cyanacétiques $\text{CAz}-\overset{\text{||}}{\text{C}}-\text{COOR}$. Ce sont des composés très stables, $\text{CHAzHC}^6\text{H}^5$

à points de fusion élevés, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther. L'anilidométhylène cyanacétate d'éthyle constitue de longues aiguilles transparentes fondant vers 105°. Le dérivé méthylé fond à 175°. Il a également préparé les anilidométhylène cyanacétates de propyle et d'amyle.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 68. — Sur les hydrosulfites d'ammonium; par M. MAURICE PRUD'HOMME.

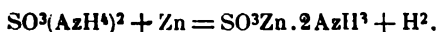
Le traitement du bisulfite de sodium par le zinc, suivant la méthode de Schützenberger, donne lieu à la formation d'hydrosulfite acide de sodium, d'après l'équation :



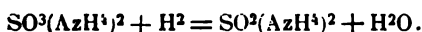
De trois molécules de bisulfite, une seule est transformée en hydrosulfite.

Hydrosulfite neutre d'ammonium. — On peut l'obtenir directement, en traitant le sulfite neutre d'ammonium par le zinc.

Comme les sels ammoniacaux en général, ce sulfite se transforme en présence du zinc, en un sel double de zinc et d' AzH^3 , avec dégagement d'hydrogène



L'hydrogène naissant, réagissant sur une seconde molécule de sulfite, le convertit en hydrosulfite.



Pratiquement, on part du bisulfite d' AzH^3 du commerce à 28°B , qu'on sature avec de l' AzH^3 (100 bisulfite, 20 à 25 AzH^3). On en remplit, après refroidissement, un flacon chargé de zinc en tournure. Ce flacon bien bouché est alternativement agité pour renouveler les contacts et refroidi dans un courant d'eau. Au bout de 10 minutes environ, la réaction est terminée. Il s'est formé un abondant dépôt blanc de sulfite double de Zn et d' AzH^3 . On laisse encore reposer un quart d'heure et on filtre. Dans ces conditions de concentration, la liqueur filtrée ne renferme pas de zinc. Dosée au permanganate de potasse, acidulée par SO^4H^2 , elle présente à peu de chose près le même pouvoir réducteur que le sulfite neutre dont on est parti. Le rendement est 96 à 98 0/0 de la théorie.

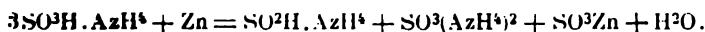
Des deux molécules de sulfite d' AzH^3 mises en œuvre, une a été convertie en sulfite double de Zn et d' AzH^3 , l'autre en hydrosulfite d' AzH^3 .

Au point de vue du laboratoire, ce procédé présente sur celui au bisulfite de Na, les avantages suivants :

- 1° Stabilité supérieure et concentration plus grande du produit;
- 2° Purification facile par simple filtration. (Dans le procédé au bisulfite de Na, il faut éliminer par CaO les sulfates de Na et de Zn);
- 3° L'hydrosulfite d' AzH^3 se prête à la préparation d'autres hydrosulfites.

Cette même réaction, appliquée aux hyposulfite, hyposulfate et trithionate d' AzH^3 , n'a donné que des résultats négatifs.

Hydrosulfite acide d'ammonium. — Quand on cherche à préparer l'hydrosulfite acide d' AzH^3 , par le bisulfite d' AzH^3 et Zn, on constate la formation presque immédiate d'un précipité blanc, qui ne se produit pas dans la préparation de l'hydrosulfite acide de Na. L'explication de ce phénomène résulte des faits exposés précédemment. Dans une première phase, la réaction se passe avec le bisulfite d' AzH^3 , comme avec celui de Na.



Le sulfite neutre d' AzH^3 formé entre lui-même en réaction :



de sorte qu'en partant de 6 molécules de bisulfite d' AzH^3 , on obtient finalement 2 molécules d'hydrosulfite acide, 1 molécule d'hydrosulfite neutre, 2 molécules de sulfite de zinc et 1 de sulfite double de Zn et d' AzH^3 . La moitié du bisulfite est donc transformée encore dans ce cas, en hydrosulfite.

(Travail fait au laboratoire de M. Le Chatelier, au Collège de France.)

N° 69. — Sur une nouvelle espèce minérale, la carnotite;
par **MM. C. FRIEDEL et E. CUMENGE.**

L'un de nous a reçu d'Amérique plusieurs échantillons d'une substance uranifère désignée comme uraconise. Elle se présente en poudre ou en masses jaunes, faiblement agglomérées et faciles à désagréger entre les doigts qu'elles tachent fortement en jaune.

Un premier examen montre que le minéral est formé, dans la plupart des échantillons au moins, car nous en avons eu de plus purs, pour une bonne partie de silice sous la forme de sable quartzeux. Ce sable est mélangé intimement avec une matière jaune en petits grains très fins dont il a été impossible de reconnaître la forme, même avec de forts grossissements, mais qui est néanmoins cristalline, puisqu'on peut constater, avec ces grossissements, une action sur la lumière polarisée.

On peut, par des lévignations répétées, enlever au minéral une grande partie du sable quartzeux, mais pas la totalité. On a donc préféré faire porter l'analyse sur la matière telle quelle, sauf à déduire la silice, qu'il n'est pas difficile de séparer par l'action de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique étendus, qui dissolvent facilement la substance jaune uranifère. Celle-ci donne, avec l'acide azotique, une solution jaune, et, avec l'acide chlorhydrique, une solution d'un beau vert.

Le minéral renferme une certaine proportion d'eau; mais on ne peut pas le calciner jusqu'au rouge vif pour déterminer celle-ci, car il devient très difficile à attaquer par les acides après calcination, et la silice reste colorée en brun, couleur que la matière a prise lorsqu'on l'a portée au rouge.

On a reconnu que la matière dissoute dans l'acide azotique renferme, à côté d'une notable proportion d'urane, de l'acide vanadique, un peu de fer et d'alumine, des traces de cuivre et de plomb, et de la potasse. Nous verrons qu'en outre, elle contient, comme

d'autres minerais d'urane, une certaine proportion des métaux radiants qui ont été découverts par M. et M^{me} P. Curie; mais toutes ces substances, sauf l'urane, le vanadium, la potasse et le fer ne s'y rencontrent qu'en quantités infimes.

La manière la plus commode d'en faire l'analyse consiste à évaporer à siccité, au bain-marie, la solution azotique, en rajoutant au besoin une certaine quantité d'acide azotique. Après avoir bien chassé l'excès d'acide azotique, on reprend par l'eau et on filtre. L'azotate d'urane, indécomposable dans ces conditions, passe à la filtration. L'acide vanadique, au contraire, forme avec l'acide azotique une combinaison que l'évaporation détruit et qui devient insoluble dans l'eau surtout lorsqu'elle renferme de l'azotate d'ammoniaque.

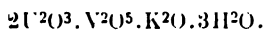
On lave bien et on évapore de nouveau le liquide filtré, avec addition d'acide azotique. On renouvelle encore cette opération et l'on a, d'une part, une liqueur renfermant l'urane; d'autre part, sur le filtre, un précipité renfermant le vanadium accompagné du fer et de l'alumine (1).

On sépare l'acide vanadique du fer et de l'alumine en traitant le précipité sur le filtre même, reçu à cet effet sur un entonnoir muni d'un robinet ou fermé avec un bout de tube en caoutchouc, par l'ammoniaque.

Pour avoir l'acide vanadique, il suffit d'évaporer et de calciner la solution de vanadate d'ammoniaque. Le fer se trouve sur le filtre à l'état de sesquioxyde.

L'urane est précipité à l'ébullition par l'ammoniaque et la précipitation renouvelée une seconde fois, pour séparer la potasse aussi bien que possible. Il ne reste qu'à évaporer la liqueur filtrée, avec addition d'eau régale, pour détruire les sels ammoniacaux, puis ajouter de l'acide sulfurique pour avoir la potasse à l'état de sulfate. On peut aussi évaporer à sec la liqueur uranique et reprendre par l'alcool à 95°, qui dissout l'azotate d'urane et laisse celui de potassium. Néanmoins ce dernier procédé a donné de moins bons résultats que le premier.

On a trouvé ainsi des nombres conduisant à la formule



1. Une légère difficulté se présente lorsqu'on veut transporter sur le filtre l'acide vanadique. Une petite partie de celui-ci reste fortement adhérente à la capsule de porcelaine. On est obligé de redissoudre dans l'acide azotique étendu et d'évaporer de nouveau à sec. Par deux ou trois opérations pareilles, on parvient à réunir tout l'acide vanadique sur le filtre.

Celle-ci exige :

U ² O ³	63.54
V ² O ⁵	20.12
K ² O.....	10.37
H ² O.....	5.95
	99.98

On a trouvé :

U ² O ³	64.70	62.46
V ² O ⁵	20.31	19.95
K ² O.....	10.97	11.09
Fe ² O ³	0.96	0.65
H ² O.....	"	"
		5.19-4.81

La proportion de fer est assez variable; on voit d'ailleurs, sur échantillons, que le sesquioxyde de fer forme des veinules irrégulièrement réparties. Quant à la silice, elle varie de 10 à 60 0/0 au delà. Dans un échantillon exceptionnel, il n'y en avait 1.3 0/0, et dans un autre 7.8 0/0. Quant à l'eau, la quantité n'en pas établie avec une entière certitude; on est parti du min simplement séché à l'air, et l'on voit que la proportion trouvée inférieure à celle exigée par la formule.

Quoi qu'il en soit, on a affaire à un minéral nouveau, qui constitue une espèce bien définie. Nous proposons de le dédier M. Adolphe Carnot, membre de l'Institut, inspecteur général mines, dont les travaux d'analyse minérale sont bien connus qui a récemment (1) indiqué pour le dosage du vanadium, la précipitation de l'acide sous la forme d'un vanadate d'urane dont la formule a quelque analogie avec celle du composé qui vient d'être décrit.

Celui-ci a été découvert par M. Charles Poulot, chimiste français habitant actuellement Denver, dans le Colorado. Il se trouve dans le comté de Montrose (Colorado), dans des cavités ou sortes de mares qui existaient à la surface d'un grès et y est accompagné de chersyllite et de malachite. On a extrait de ce gisement environ 10 tonnes du minéral. M. Poulot y avait reconnu de son côté la présence du vanadium.

Quant aux métaux radioactifs contenus dans la carnotite, les résultats constatés à cet égard par M. et M^{me} P. Curie, que nous remercions de toute leur obligeance.

(1) *Nouvelle méthode d'analyse minérale*, p. 55.

Un échantillon renfermant 54 0/0 de silice avait une activité de 1,25; un autre, beaucoup plus pur et ne renfermant presque pas de silice, 2,6. Les sulfates insolubles mélangés de Ba et de radium, 35; les sulfures bruts, 11; enfin les sulfures de Bi et de polonium de 50 à 60; la quantité en était si faible qu'on n'a pas pu avoir un résultat bien certain. L'activité de l'uranium est prise comme unité.

N° 70. — Action de l'acétate de plomb en solution acétique sur le chlorure de benzylidène et le chlorure de benzényle; par M. F. BODROUX.

L'acétate de benzylidène $C^6H^5-CH \begin{smallmatrix} O-CO-CH^3 \\ O-CO-CH^3 \end{smallmatrix}$ a été obtenu par Limpricht (1) en triturant ensemble du chlorure de benzylidène et de l'acétate d'argent et en chauffant doucement le mélange. La réaction excessivement violente fait qu'on ne peut employer plus de 10 gr. d'acétate d'argent à la fois, ce qui rend la préparation d'une quantité notable du corps très longue. En chauffant à 230°, en vase clos, la benzaldéhyde et l'anhydride acétique, Geuther (2) a obtenu le même composé.

Ayant réussi à obtenir facilement quelques éthers acétiques en faisant agir sur un hydrocarbure monochloré dans la chaîne l'acétate de plomb en solution acétique, j'ai songé, pour préparer l'acétate de benzylidène, à employer le même procédé.

J'ai, pour cela, dissous 35 gr. de litharge dans 80 gr. d'acide acétique et ayant ajouté 20 gr. de chlorure de benzylidène, j'ai porté à l'ébullition. La réaction a immédiatement commencé avec violence et, le feu retiré, elle a continué pendant quelques instants. Lorsqu'elle eut cessé, j'ai de nouveau fait bouillir pendant dix minutes, puis, après refroidissement, j'ai filtré à la trompe et j'ai chassé par distillation environ les trois quarts de l'acide acétique. Le résidu, traité par une solution étendue et froide de potasse, a laissé déposer environ 20 gr. d'un liquide huileux qui, décanté, lavé à l'eau, a été dissous dans l'éther. La solution séchée a été abandonnée à elle-même. Après évaporation, le produit de l'opération qui possédait une forte odeur d'amandes amères, a cristallisé lentement et partiellement en tables incolores, fondant sans décomposition à 45-46°.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, t. 52, p. 110.

(2) *Ibid.*, t. 54, p. 232.

J'ai pu obtenir la solidification rapide en agitant vigoureusement le produit avec une solution de bisulfite de soude, jusqu'à ce que le tout se prenne en masse, ce qui eut lieu au bout de quelques minutes. Le produit solide, recueilli sur un filtre, a été séché, puis traité par l'éther froid. Celui-ci, filtré et soumis à l'évaporation lente, a abandonné l'acétate de benzyldène en prismes incolores, fondant à 45-46°.

Ce mode de préparation est très rapide et l'opération précédente donne comme rendement environ 15 gr. d'éther.

Ce résultat obtenu, j'ai remplacé le chlorure de benzyldène par le chlorure de benzényle en opérant de la même façon. Après filtration, la solution acide traitée par l'eau s'est troublée, puis a laissé déposer une grande quantité de lamelles blanches. Celles-ci, essorées à la trompe, séchées entre des feuilles de papier buvard, fondaient entre 110 et 120°. — Après cristallisation dans l'eau, le corps obtenu s'est présenté en paillettes nacrées fondant sans décomposition à 121°.

Ce composé se sublime facilement en aiguilles. C'est un acide, car il se dissout dans les alcalis et il décompose les carbonates alcalins. Son sel de soude précipite les sels d'argent et donne avec le perchlorure de fer un précipité rougeâtre abondant.

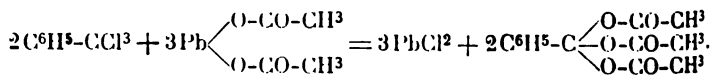
C'est l'acide benzoïque, comme le montrent les déterminations suivantes :

1° *Dosage du sel d'argent.* — Trouvé : Ag, 47.42 — Calculé pour $C^6H^5\text{-COOAg}$: Ag, 47.17.

2° *Détermination du poids moléculaire* (dissolvant acide acétique). — Trouvé : M, 118,5; calculé pour $C^6H^5\text{-COOH}$: M, 122.

La transformation de $C^6H^5\text{-CCl}_3$ en $C^6H^5\text{-COOH}$ est intégrale et peut s'expliquer de la manière suivante :

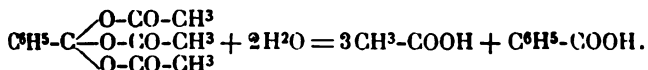
D'abord, le phénylechloroforme agit sur le sel de plomb :



Ce composé $C^6H^5\text{-C} \begin{array}{c} \diagup O\text{-CO-CH}^3 \\ \diagdown O\text{-CO-CH}^3 \\ \diagdown O\text{-CO-CH}^3 \end{array}$ est un anhydride d'acide, corps instable (1) se dédoublant facilement en anhydrides acétique et benzoïque, et il m'a été impossible de l'extraire de l'acide où s'est effectuée la réaction.

(1) LIMPRICHT, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 135, p. 87.

quand je traite par l'eau, une décomposition se produit



l'acide benzoïque se précipite et l'acide acétique régénéré reste en solution dans l'eau.

(Travail fait au laboratoire de chimie de l'Université de Poitiers.)

1. — Sur les dérivés chlorés, bromés et nitrés des phénétidines ainsi que sur quelques matières colorantes azoïques qui en dérivent; par MM. Frédéric REVERDIN et F. DÜRING.

Nous nous sommes proposé de rechercher quelle est l'influence de la position respective du groupe AzH^2 (ou $\text{Az}=\text{Az}$) et du groupe AzO^2 ainsi que du groupe AzH^1 (ou $\text{Az}=\text{Az}$) et de Cl ou Br sur la nuance des matières colorantes azoïques obtenues avec des dérivés chlorés, bromés et nitrés des phénétidines.

Nous avons préparé dans ce but les dérivés suivants que nous nous contenterons d'énumérer en renvoyant pour le détail de leur préparation et de leurs propriétés, de la description de leurs couleurs et de la détermination de leur constitution au mémoire que nous avons publié *in extenso* dans les *Archives des sciences physiques et naturelles* [t. 7 (4), p. 201] ainsi que dans les *Berichte der d. Ges.* et. 32, p. 152.

I. — Dérivés chlorés des phénétidines.

1° $\text{C}^6\text{H}^3\text{.OC}^2\text{H}^5\text{.AzH}^2\text{.Cl}$ 1.2.4.....	F. 42°
2° $\text{C}^6\text{H}^3\text{.OC}^2\text{H}^5\text{.AzH}^2\text{.Cl}^2$ 1.4.2.....	64
3° $\text{C}^6\text{H}^3\text{.OC}^2\text{H}^5\text{.AzH}^2\text{.Cl}$ 1.4.2.....	66
4° $\text{C}^6\text{H}^3\text{.OC}^2\text{H}^5\text{.AzH}^2\text{.Cl}$ 1.3.4.....	huile
Dérivé acétylé.....	106
5° $\text{C}^6\text{H}^3\text{.OC}^2\text{H}^5\text{.AzH}^2\text{.Cl}$ 1.5.2.....	non isolé

II. — Dérivés bromés des phénétidines.

1° $\text{C}^6\text{H}^3\text{.OC}^2\text{H}^5\text{.AzH}^2\text{.Br}$ 1.2.4.....	F. 47°
2° $\text{C}^6\text{H}^3\text{.OC}^2\text{H}^5\text{.AzH}^2\text{.Br}$ 1.2.4.....	53

III. — Dérivés nitrés des phénétidines.

1° $\text{C}^6\text{H}^3\text{.OC}^2\text{H}^5\text{.AzH}^2\text{.AzO}^2$ 1.2.4.....	F. 97°
2° $\text{C}^6\text{H}^3\text{.OC}^2\text{H}^5\text{.AzH}^2\text{.AzO}^2$ 1.2.4.....	99

Les bases ci-dessus ont été traitées soit pour la production de matières colorantes sur la fibre traitée au 3-naphtol, soit pour la

préparation de quelques couleurs azoïques, en particulier de celles dérivées de l'acide salicylique, de l'acide naphtholsulfonique 1.4. du sel R, de l'acide amidonaphtholsulfonique G et du chromotrope. Sans vouloir entrer dans le détail des essais d'impression et de teinture qui ont été exécutés par les « Farbwerke Höchst » nous pouvons tirer entre autres, des renseignements qui nous ont été obligeamment communiqués par cette maison, les conclusions suivantes :

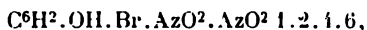
1° En impression, l'azoïque de β -naphthol développé sur la fibre en partant des dérivés chlorés ci-dessus est de nuance rouge-orange, plus jaune, moins vif et moins solide à la lumière que l'azoïque obtenu en partant des dérivés bromés. Celui de la base $C^6H^3.OC^2H^5.AzH^2.Cl$ 1.2.4 est un peu plus violacé que celui de la base $C^6H^3.OC^2H^5.AzH^2.Cl$ 1.4.2. L'azoïque du p.-brom-o.-amidophénétol est de nuance légèrement plus jaune que celui de l'o.-bromo-p.-amidophénétol, il devient plus jaune encore par le savonnage au bouillon.

2° Si l'on compare entre eux les échantillons teints au moyen des dérivés diazoïques par développement sur le coton préparé au β -naphthol, on trouve pour ce qui concerne les dérivés chlorés que c'est celui de l'o.-amidophénétol $C^6H^3.OC^2H^5.AzH^2.Cl$ 1.2.4 qui fournit la nuance la plus violette, vient ensuite celui du p.-amidophénétol $C^6H^3.OC^2H^5.AzH^2.Cl$ 1.4.2, puis ceux du m.-amidophénétol $C^6H^3.OC^2H^5.AzH^2.Cl$ 1.3.2 et 1.5.4 qui sont de la nuance la plus orange; la même remarque s'applique aux deux dérivés bromés $C^6H^3.OC^2H^5.AzH^2.Br$ 1.2.4 et 1.4.2, que nous avons examinés, ils sont en outre de nuance légèrement plus violette que les dérivés chlorés correspondants. On remarque encore que le dérivé chloré qui fournit la nuance la plus orange et qui donne même un orange très vif $C^6H^3.OC^2H^5.AzH^2.Cl$ 1.5.4 est celui dans lequel l'atome de chlore se trouve le plus rapproché du groupe amido. L'o.-amidophénétol lui-même donnant une nuance plus violette que son dérivé chloré en para relativement à OC^2H^5 , lequel fournit encore un rouge violet, il semble que l'introduction du chlore modifie la nuance déterminée par le groupe amido seul et cela d'autant plus profondément qu'il se trouve dans son voisinage le plus immédiat. Le fait que l'on peut aussi constater d'après les essais de teinture que le dérivé $C^6H^3.OC^2H^5.AzH^2.Cl$ 1.4.2 donne une nuance moins brune que le p.-amidophénétol non substitué tient aussi peut-être à une neutralisation partielle de l'influence du groupe amido (ou AzO) par le chlore. Quant aux dérivés nitrés c'est le composé $C^6H^3.OC^2H^5.AzH^2.AzO$ 1.4.3 qui fournit la nuance la plus violette tandis que le dérivé

$C^6H^3.OC^2H^5.AzH^2.AzO^2$ 1.4.2 donne une nuance rouge-orange (P. A. des Farbwerke Höchst 10058 et 10903); nous pouvons ajouter que le dérivé $C^6H^3.OC^2H^5.AzH^2.AzO^2$ 1.5.2 que nous avons encore préparé donne une nuance rouge un peu moins violette que le m.-nitro-p.-amidophénétol, tandis que $C^6H^3.OC^2H^5.AzH^2.AzO^2$ 1.2.4 fournit une nuance rouge-orange. Ceci a du reste été déjà signalé au sujet des nitroanisidines correspondantes dans le brevet de la « Fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse » (P. A. F. n° 10233).

Les remarques faites au sujet des dérivés chlorés et bromés ne peuvent donc pas s'appliquer ici; tout ce que l'on peut déduire de nos essais de teinture c'est que le dérivé $C^6H^3.OC^2H^5.AzH^2.AzO^2$ 1.2.4 donne une nuance beaucoup plus orange que les dérivés correspondants renfermant à la place de AzO^2 : Cl ou Br.

En préparant les dérivés bromés des phénétidines nous avons observé dans la nitration du p.-bromphénétol une migration de l'atome de brome; nous avons en effet retiré du produit de la réaction, outre le composé $C^6H^3.OC^2H^5.AzO^2.Br$ 1.2.4, les dérivés suivants : $C^6H^3.OC^2H^5.AzO^2.Br$ 1.4.2, $C^6H^2.OH.(AzO^2)^2.Br$ 1.2.4.6 et $C^6H^2.OC^2H^5.(Br)^3$ 1.2.4.6. Or l'un de nous (*Bull.* t. 17, p. 114, 1897) n'avait pas constaté autrefois dans le cas de la nitration du p.-bromanisol une telle migration; le fait ci-dessus nous a engagé à vérifier de nouveau la chose et à soumettre en particulier les produits secondaires de la nitration du p.-bromanisol à un examen minutieux. En nitrant le p.-bromanisol à la température ordinaire avec un mélange d'acide nitrique de $D = 1,5$ et d'acide acétique, nous avons bien obtenu ainsi que précédemment, comme produit principal, l'o.-nitro-p.-bromanisol fusible à 85° , mais nous avons isolé en outre dans les produits secondaires un phénol, fusible à 117° qui est selon toute probabilité l'o.-brom-dinitro-phénol



décrit par Körner (*Jahresbericht* 1875, p. 33) ainsi qu'une substance, renfermant du brome et dépourvue d'azote, cristallisée en aiguilles fines, fusibles à 59° constituée très probablement par le dibromanisol $C^6H^3.OCH^3(Br)^2$ 1.2.4, décrit également par Körner (*Ann.* t. 137, p. 205).

En nitrant le p.-bromanisol avec l'acide nitrique de $D = 1,485$ à -10° , nous avons obtenu un mélange de composés nitrés duquel nous avons retiré, par cristallisation dans la ligroïne, l'o.-nitro-p.-bromanisol, fusible à 85° , sans parvenir à en isoler l'isomère qui

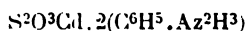
aurait dû se former en cas de migration, mais nous avons trouvé encore dans le produit de la réaction le même phénol que ci-dessus $C^6H^3.OH.Br.AzO^2.AzO^2$ 1.2.4.6.

En outre en cherchant à réduire une partie huileuse renfermée dans les eaux-mères nous avons obtenu un produit non réduit constitué par des aiguilles blanches fusibles à 87° , présentant les caractères du tribromanisol $C^6H^3.OCH^3.(Br)^3$ 1.2.4.6, décrit Reinecke (*Ber.*, 1886, p. 366); une partie de l'huile a été cependant réduite et nous a fourni l'o.-amido-p.-bromanisol fusible à 127° , décrit par Staedel (*Ann.* t. 217, p. 65) ainsi qu'une base renfermant du brome et cristallisant dans la ligroïne en longues aiguilles fusibles à 60° , dont le dérivé acétylé fond à 127° . La base obtenue par réduction du p.-nitro-o.-bromanisol, préparée pour la comparaison avec la précédente, est différente, elle cristallise en feuillets minces et fond à 64° , son dérivé acétylé fond à 111° (Staedel qui a obtenu sans doute cette base qu'à l'état impur l'a décrite comme étant une huile (*loc. cit.*) : nous l'avons purifiée nous-mêmes par distillation à la vapeur d'eau). Il résulte de ces nouvelles recherches que si la migration du brome dans la nitration du p.-bromanisol est beaucoup moins facile que dans celle du p.-bromophénol elle a cependant lieu dans une certaine mesure puisque l'on retrouve dans les produits secondaires des dérivés o.-bromés.

N° 72. — Combinaisons phénylhydraziniques d'hyposulfite d'hyposulfates et d'hypophosphites métalliques; par M. MOITESSIER.

La phénylhydrazine forme, de même que l'ammoniaque, des combinaisons cristallisées avec les hyposulfites, les hyposulfates et les hypophosphites des métaux de la série magnésienne.

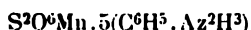
L'hyposulfite de cadmium phénylhydrazinique



a été obtenu en ajoutant 2 mol. de phénylhydrazine, en solution à 60/0 dans l'alcool au tiers, à une solution contenant 70/0 de sulfate de cadmium (1 mol.) et 50/0 d'hyposulfite de sodium (1 mol.). Il se forme un volumineux précipité blanc, constitué de fines aiguilles cristallines, qu'on lave à l'eau froide, qu'on essèche et qu'on dessèche dans le vide. — Le composé ainsi obtenu est anhydre; il est très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool à froid, légèrement soluble à chaud, insoluble dans l'éther et le chloroforme qui lui enlèvent peu à peu de la phénylhydrazine.

fond pas jusqu'à 250°, mais il commence à jaunir et à dégager des vapeurs de phénylhydrazine vers 160°. Il donne les réactions des sels de cadmium, des hyposulfites et de la phénylhydrazine. Des hyposulfites phénylhydraziniques de nickel, de cobalt et de cuivre se forment aussi par l'action de la phénylhydrazine sur un mélange d'un sel soluble de ces métaux et d'hyposulfite de sodium.

L'hyposulfate manganeux phénylhydrazinique

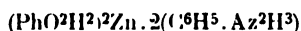


Il a été préparé en ajoutant 2 molécules de phénylhydrazine à 1 molécule d'hyposulfate manganeux en solution à 20 0/0 et à la température de 80° environ. Le liquide, filtré à chaud, donne par refroidissement lent un abondant précipité constitué par des lamelles rhomboïdales très minces, de plusieurs centimètres de longueur. Ce composé ainsi obtenu, lavé à l'eau froide, essoré et desséché sous le vide, est anhydre et sa composition répond à la formule ci-dessus. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool à froid, plus soluble à chaud; l'éther et le chloroforme lui enlèvent peu à peu la phénylhydrazine. Par l'action de la chaleur, il se décompose à partir de 125°, sans fondre jusqu'à 250°.

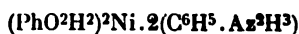
En mélangeant à froid des solutions aqueuses saturées d'hyposulfate manganeux phénylhydrazinique et d'acétate de cadmium phénylhydrazinique et en agitant le mélange, il se forme peu à peu de l'hyposulfate de cadmium phénylhydrazinique cristallisé, dont la composition répond à la formule $\text{S}^{\text{IV}}\text{O}^{\text{Cd}}.5(\text{C}_6\text{H}_5.\text{Az}^2\text{H}^3)$.

On obtient de même un hyposulfate de zinc phénylhydrazinique cristallisé, en remplaçant dans l'opération précédente l'acétate de cadmium phénylhydrazinique par l'azotate de zinc phénylhydrazinique.

L'hypophosphite de zinc phénylhydrazinique



On l'obtient en versant de la phénylhydrazine, en léger excès par rapport à la quantité théorique, dans une solution bouillante d'hypophosphite de zinc à 15 0/0. Le liquide, filtré à chaud pour le débarrasser d'un léger trouble, donne par refroidissement un précipité abondant d'hypophosphite de zinc phénylhydrazinique, cristallisé en lames rhomboïdales. — Ce composé est peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool à froid, légèrement soluble à chaud. A 130° il commence à se décomposer et sa décomposition devient très vive vers 140°. Il présente les réactions des hypophosphites, des sels de zinc et de la phénylhydrazine.

L'hypophosphite de nickel phénylhydrazinique

s'obtient en ajoutant à froid la quantité théorique de phénylhydrazine à de l'hypophosphite de nickel en solution aqueuse à 10°. Il se produit un précipité blanc-verdâtre ; on le sépare du liquide que l'on réduit au tiers de son volume par évaporation au B. vers 50°. L'hypophosphite de nickel phénylhydrazinique cristallise pendant l'évaporation en prismes et lames rhomboïdales, sous forme d'amas bleu-verdâtre adhérents aux parois du vase. Cette combinaison est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude, très peu soluble dans l'alcool ; par l'action de la chaleur elle jaunit à 170°, sans fondre ni subir de décomposition vive jusqu'à 250°.

D'autres sels des métaux de la série magnésienne, les sélénites, les pyrophosphates et les borates, donnent aussi des combinaisons phénylhydraziniques que je décrirai prochainement. J'ai également obtenu, en opérant à basse température et en solution alcoolique, une combinaison de phénylhydrazine et d'azotate d'argent, altérable à la température ordinaire.

N° 73. — Sur le dosage du soufre dans les pétroles de Roumanie ; par M. G. FILITI, ancien directeur de la Compagnie générale des huiles et vaselines de France.

On dispose, pour le dosage du soufre dans les substances organiques, de plusieurs méthodes, parmi lesquelles nous citerons les plus importantes et les plus usuelles : la méthode de Carlsberg, la méthode par décomposition des substances et leur oxydation, le chlorate de potassium et le carbonate de sodium, la méthode par l'oxydation avec le bioxyde de sodium, etc.

Toutes ces méthodes présentent incontestablement des inconvénients dans certains cas spéciaux, mais deviennent presque indispensables aussitôt qu'il s'agit de doser le soufre dans des substances organiques volatiles et dans lesquelles la quantité de soufre est extrêmement petite. Parmi les substances qui présentent de grandes difficultés pour le dosage du soufre, il faut ranger les pétroles.

Ayant entrepris une étude complète des pétroles de Roumanie qui va paraître sous peu, j'ai cru qu'il serait utile d'étudier de près cette question si importante au point de vue industriel et scientifique.

Déjà, en 1891, MM. les professeurs A. O. Saligny, de l'Ecole des ponts et chaussées, et C. J. Istrati, de l'Université de Bukarest, ont donné quelques dosages du soufre dans un rapport sur les pétroles roumains. Ces dosages ont été faits par l'ancienne méthode Carius.

Avant d'aborder la question, je crois utile d'énumérer ici brièvement les diverses méthodes de dosage du soufre employées jusqu'à ce jour et reconnues comme les plus usuelles, pour montrer les erreurs dont elles sont fatalement affectées et les difficultés qu'elles présentent.

La Méthode Carius. — Le dosage du soufre se fait en enfermant hermétiquement une quantité de 0^{gr},2 de pétrole en présence de l'acide azotique fumant dans un tube en verre qu'on chauffe jusqu'à 280° C. dans un fourneau à explosion. Le soufre se transforme par oxydation en acide sulfurique et se dose par le chlorure de baryum.

Les inconvénients de cette méthode, surtout pour les pétroles, sont faciles à voir :

a) On ne peut opérer que sur une petite quantité de pétrole (0^{gr},2) à la fois, à cause de la grande quantité de carbone contenue dans les pétroles.

b) A cause des gaz développés pendant l'expérience et sous une grande pression, les tubes en verre résistent mal et se brisent très souvent.

c) A cause de la nécessité de faire évaporer l'acide azotique pour obtenir une précision plus grande, pendant l'opération, on introduit fatalement des impuretés, qui souvent équivalent même à la quantité de sulfate de baryum obtenue qui, dans la plupart des cas, ne dépasse guère quelques milligrammes.

d) Une autre cause d'erreur provient de l'attaque du verre par l'acide azotique fumant à haute température et sous pression.

D'un autre côté, on a encore moins à espérer de l'oxydation directe par l'acide azotique, car il est presque impossible d'obtenir une séparation complète du soufre, et cela parce que le soufre reste inoxydé dans les parties lourdes qui s'attaquent incomplètement par l'acide azotique. A cette cause d'erreur, il faut ajouter les pertes qui se produisent par l'élévation de température et la formation de dérivés sulfonés des hydrocarbures cycliques et d'où l'on ne peut pas éliminer le soufre par une simple attaque par l'acide azotique. A toutes ces considérations, si l'on ajoute la difficulté d'avoir un acide azotique absolument exempt de soufre, on

peut aisément se rendre compte des désavantages que présentent ces méthodes.

Quant aux autres méthodes de dosage du soufre dans les substances organiques volatiles employées jusqu'à ce jour, elles sont affectées des mêmes erreurs énumérées plus haut.

Avant d'arriver à cette nouvelle façon de doser le soufre, j'ai essayé toutes les autres méthodes et, les résultats ne m'ayant paru satisfaisants, j'ai cherché dans une autre direction.

Reprenant la route indiquée par Langbein qui a démontré, par la combustion de la saccharine dans la bombe calorimétrique, que le soufre s'oxyde complètement en présence de l'oxygène et d'une petite quantité d'eau, j'ai pensé à appliquer cette méthode au dosage du soufre dans les pétroles et des autres corps, comme le phosphore, le brome, l'iode, dans les substances organiques volatiles.

Par cette méthode on évite des opérations longues, difficiles et toutes les causes d'erreurs. Je peux dire que les résultats qu'on obtient sont d'une grande précision.

On peut facilement voir les avantages de cette méthode :

a) Possibilité d'opérer à la fois sur une quantité 20 fois plus grande que dans la méthode Carius.

b) Les produits obtenus ne contenant peut-être que des traces d'acide azotique, la précipitation du soufre par le chlorure de baryum peut s'obtenir d'une façon directe et immédiate.

Il est bien entendu que, avant d'employer cette méthode, il est indispensable de s'assurer de la pureté absolue des réactifs employés et de l'appareil. Dans notre cas, l'oxygène a été examiné et trouvé absolument pur.

Pour l'allumage (procédé Mahler, modifié par Stohman), j'ai employé un fil de fer d'un poids de 0^{gr},04 qui ne peut affecter d'erreur que la sixième décimale des résultats obtenus, ce qui ne peut pas être considéré comme une erreur.

Je me borne ici à donner seulement quelques dosages du soufre dans les pétroles de Câmpina et Bustenari (département de Prahova); les dosages complets sont réservés pour un mémoire que je prépare en collaboration avec mon ami M. le docteur en sciences Edelénu que je dois remercier beaucoup pour les précieux conseils qu'il m'a donnés dans cette question. Dans ce mémoire, la question du soufre dans les pétroles sera envisagée d'une façon plus générale s'étendant aux dosages du soufre dans les diverses fractions de distillation et à l'examen des combinaisons chimiques sous lesquelles il se présente et aux nouveaux moyens

éloigner des produits industriels où il devient une cause de dégradation si grande.

Pétroles de Cămpina.

	Soufre %.
Échantillon n° 1.....	0,231
— n° 2.....	0,245
— n° 3.....	0,229
— n° 4.....	0,239
— n° 5.....	0,202
— n° 6.....	0,225

Pétroles de Bustenari.

Échantillon n° 1.....	0,162
— n° 2.....	0,193
— n° 3.....	0,142
— n° 4.....	0,120
— n° 5.....	0,175
— n° 6.....	0,118

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

action de quelques réactifs sur l'oxyde de carbone, en vue de son dosage dans l'air des villes; Armand GAUTIER (*C. r.* 126, p. 871; 21.3.98). — De nombreux dosages montrent que les cheminées d'appartement ou d'usine déversent dans l'atmosphère de 6 à 7 vol. CO pour 100 vol. CO² produits. A Paris, le tableau montre que, par chaque mètre carré du sol de la ville, il est émis dans l'atmosphère un peu plus de huit litres CO par vingt-trois heures. Si on admet que ces 8 lit. CO se mélangent dans une colonne de 300 mètr. de hauteur d'air, cet air contiendrait 0,000267, soit 27 cc. de ce gaz environ pour 1 mètr. cube.

L'auteur cherche à doser CO en l'oxydant d'abord à basse temp., en recevant dans l'eau de baryte titrée l'ac. carbonique produit. La différence des titres permet d'apprécier CO²; mais cette méthode, pour les grandes dilutions de CO est passible de beaucoup de difficultés. L'ac. chromique, en solution aqueuse, oxyde mal même en solution sulfurique, l'oxydation n'est pas complète. O⁴ au 1/1000^e est réduit très lentement à froid par CO en fournissant CO²; avec KMnO⁴ à 1/100^e, la réaction est bien plus rapide.

L'acide iodique à 1/100° n'oxyde pas à froid CO; à 1/10° et à 100°, la réaction est sensible; il se fait CO² et I est mis en liberté. L'acétate d'argent oxyde à chaud CO et donne I. La réaction est quantitative, elle commence à 40° et est totale à 60°. Le chlorure d'or à 1/100° est un excellent réactif de CO. Avec le gaz pur, la réaction est presque immédiate, même à froid. Ag²O humide absorbe lentement CO : il en résulte une poudre noirâtre amorphe qui se conduit comme un carbonate d'oxydure; l'ac. acétique étendu n'en dégage pas d'abord CO², mais ce gaz se forme peu à peu. SO⁴H² étendu donne avec ce carbonate d'oxydure du sulfate d'argent, de l'argent et CO². L'oxyde mercurique humide et l'oxyde mercurieux semblent sans action sur CO.

G. ANDRÉ.

Sur les alliages de fer et de nickel; F. OSMOND (*C. R.*, t. 129, p. 304; 30.1.99). — L'auteur étudie le point de transformation des alliages de fer et de nickel pour les alliages contenant de 50 à 100/0 de nickel. Les quantités de chaleur absorbées pendant le chauffage ou dégagées pendant le refroidissement ne sont pas toujours facilement observables, car, ou bien elles ne sont pas assez fortes ou bien elles sont réparties sur un trop large intervalle de température. L'auteur joint à la méthode par échauffement ou refroidissement, déjà employée par lui antérieurement, la détermination des températures auxquelles le ferro-magnétisme commence à apparaître, pendant le refroidissement, ou finit de disparaître pendant le chauffage. Voir dans la note le tableau des résultats.

G. ANDRÉ.

Sur la préparation et les propriétés de l'arséniure de calcium; P. LEBEAU (*C. R.*, t. 117, p. 95; 9.1.99). — 100 p. d'arséniate de chaux et 30 p. de charbon mélangées avec un peu d'essence de térébenthine qui permet d'agglomérer la masse soignée, chauffées d'abord au four Perrot, puis dans des creusets de charbon, au four électrique avec un courant de 950 à 1,000 ampères sous 45 volts pendant 2 ou 3 minutes. La masse fondue renferme un arséniure de calcium mêlé d'un peu de carbure de calcium et de graphite. — D'autre part, utilisant les observations faites par M. H. Moissan sur l'action de l'arsenic sur le calcium, l'auteur dispose dans un tube de verre de Bohême une certaine quantité d'arsenic, puis une ou deux nacelles contenant des cristaux de calcium. On fait le vide, on chauffe l'arsenic, puis les nacelles. Au rouge sombre, il se produit une très vive réaction et le calcium brûle avec incandescence. Le produit ainsi obtenu constitue de l'arsé-

niure de calcium. Dans ces deux préparations, on obtient le même composé As^2Ca^3 . Son aspect diffère dans les deux cas : fragments transparents rouge brun dans le premier cas ; corps opaque, d'aspect métallique, ayant conservé la forme du calcium, dans le second cas. Broyé et observé avec un grossissement de 300 diamètres, il est transparent et d'une couleur semblable à l'arséniure du four électrique. As^2Ca^3 est attaqué par F, Cl, Br, I ; H ne fournit pas d'hydruure de calcium, même à 700-800°. Il s'oxyde à l'air dès qu'on élève la température. S réagit au rouge sombre, B et C sont sans action à 1000°, ce dernier élément décompose l'arséniure à la température du four électrique en donnant du carbure de calcium. H^2O fournit à froid AsH^3 pur ; les oxydants le détruisent. — Cet arséniure a une formule semblable à celle de l'azoture de calcium Az^2Ca^3 .

G. ANDRÉ.

Production artificielle de la périclase (magnésie cristalline) par un nouveau procédé ; A. de SCHULTEN (*Bull. Soc. min.*, t. 21, p. 87 ; 3.98). — On fond au rouge vif, dans une capsule d'argent, 200 gr. de KOH avec 8 à 9 gr. de MgO et, après refroidissement lent, on reprend par l'eau et par AzO^3H très étendu. Il reste des octaèdres réguliers, limpides de MgO, peu attaquables aux acides étendus, $D_{15} = 3,566$.

L. BOURGEOIS.

Sur la peroxydation du cérium dissous dans les carbonates alcalins ; André JOB (*C. R.*, t. 128, p. 178 ; 16.1.99). — Clève a décrit un peroxyde de cérium CeO^3 qu'il obtient par la réaction de l'eau oxygénée sur l'hydrate précipité. L'auteur confirme l'existence de cet oxyde ; il montre la possibilité de peroxyder le cérium en solution et de l'y maintenir à cet état sous forme stable. Il remarque que la stabilité du cérium varie beaucoup suivant son degré d'oxydation. Si, dans une solution concentrée de K^2CO^3 , on verse successivement des molécules égales d'eau oxygénée et de nitrate cérique ammoniacal, on a une liqueur limpide très colorée, dans un litre de laquelle il peut exister jusqu'à 40 gr. de bioxyde de cérium pour 280 gr. de K^2CO^3 . Cette liqueur se conserve longtemps à la temp. ordinaire ; elle est très voisine de la peroxydation complète. Un léger excès d'eau oxygénée, insuffisant pour rendre le cérium insoluble, produit un dégagement d'oxygène qui dure une journée ; la composition de la liqueur se fixe alors, devient invariable et répond à la formule CeO^3 . La méthode d'analyse employée consiste dans le dosage direct de l'oxygène disponible au sein de la liqueur alcaline elle-même par une méthode générale que l'au-

teur a fait connaître antérieurement (*C. R.*, t. 127, p. 59 et p. 100). Le pyrophosphate ferreux sodique réduit instantanément le cérium à l'état céreux, quel que soit son degré d'oxydation; on verse donc la solution oxydante dans un excès de réducteur ferreux, on dosera ensuite le reste de ce réducteur par KMnO_4 . Suivent les détails sur les conditions du dosage.

G. ANDRÉ.

Sur l'explosibilité de l'acétylène aux basses températures; Georges CLAUDE (*C. R.*, t. 128, p. 303; 30.1.99). — La solubilité de C_2H_2 dans l'acétone augmente énormément aux basses températures. A -80° , temp. voisine de celle du point de congélation de C_2H_2 , l'acétone dissout plus de 2,000 fois son volume de gaz; le volume du liquide est alors égal à 4 ou 5 fois le volume initial. Un fil de platine porté au rouge éblouissant ne fait pas détoner un semblable liquide alors que, d'après MM. Berthelot et Vieille, les solutions d'acétylène dans l'acétone, à la temp. ordinaire, détonent violemment dans ces conditions. L'acétylène liquide lui-même, aux environs de -80° , ne détone pas au contact d'un fil de platine rouge; sa tension de vapeur est alors de $1^{\text{atm}},3$ seulement. On peut, d'après cela combiner un procédé de liquéfaction de C_2H_2 exempt de danger par l'action simultanée d'une temp. de -80° environ et d'une pression de $1^{\text{atm}},3$ absolue : ni le gaz comprimé, ni le liquide produit ni l'acétylène solide pouvant résulter de ce dernier par simple décompression ne sont aptes à la décomposition explosive.

G. ANDRÉ.

Sur les produits d'oxydation de l'acide oxygluconique; Léon BOUTROUX (*C. R.*, t. 127, p. 1224; 26.12.98). — Pour décider si l'ac. oxygluconique possède une fonction aldéhyde ou cétone, l'auteur l'oxyde par AzO_3H dans les conditions favorables à la production de l'ac. saccharique. Il obtient ainsi, après neutralisation par K_2CO_3 , non du sacchararate acide de potassium, mais du racémate acide en petite quantité.

L'expérience recommencée un grand nombre de fois a fourni 1° de l'ac. racémique, caractérisé par la forme cristalline de son sel de chaux, 2° un second acide dont le sel de calcium fournit deux hydrates et dont la formule répond à celle de l'ac. trioxyglutarique. 3° un troisième acide à sel de calcium peu soluble dans l'eau, réduisant AgAzO_3 à l'ébullition; cet acide est l'acide glyoxylique. 4° un quatrième acide, insoluble dans l'éther, à sel de calcium peu soluble dans l'eau, réducteur, lévogyre, c'est l'acide dioxybutyrique.

G. ANDRÉ.

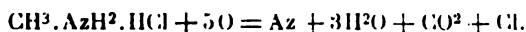
Étude thermique de l'acide normal propyl-malonique. Chaleur de formation du sel de potasse à l'état solide ; G. MASSOL (*C. R.*, t. 127, p. 1223; 26.12.98). — La chaleur de dissolution dans l'eau de l'acide anhydre = $+3^{\text{Cal}}$, 16; la chaleur de neutralisation par KOH donne :

$\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^4$ diss. + KOH diss. = $\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^4\text{K}$ diss.	$+13,92^{\text{Cal}}$
$\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^4\text{K}$ diss. + KOH diss. = $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^4\text{K}^2$ diss.	$+13,86$
$\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^4$ diss. + 2 KOH diss. = $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^4\text{K}^2$ diss.	$+27,78$

La chaleur de formation du sel neutre solide à partir de l'acide et de la base solides est égale à $+46^{\text{Cal}}$, 34, nombre très voisin de celui trouvé pour la chaleur de formation de l'homologue supérieur l'isoamylmalonate de potassium ($+46^{\text{Cal}}$, 69). Ce nombre est inférieur à la chaleur de formation de l'éthylmalonate de potassium ($+48^{\text{Cal}}$, 25).

G. ANDRÉ.

Action des oxydants sur quelques amines grasses et aromatiques ; ŒCHSNER de CONINCK et A. COMBE (*C. R.*, t. 127, p. 1221; 26.12.98). — Le mélange de bichromate de potassium et d'ac. sulfurique oxyde les chlorhydrates de méthylamine et d'éthylamine suivant l'équation :



AzH^4Cl , décomposé de même, ne donne ni Az^2O , ni AzO .

Les amines aromatiques fournissent des matières colorantes et sont rapidement décomposées avec formation de CO^2 . Leur azote s'accumule dans la molécule des matières colorantes qui prennent alors naissance.

G. ANDRÉ.

Action des oxydants sur quelques composés aromatiques ; ŒCHSNER de CONINCK et A. COMBE (*C. R.*, t. 128, p. 239; 23.1.99). — Soumis à l'action du mélange chromique, l'*ortho* amidophénol, le *para*-, les trois acides amidobenzoyliques, l'*orthonitro*phénol, le *para*-, le *para*-nitrotoluène dégagent CO^2 sans azote ; il en est de même de l'ac. picrique. L'ac. picramique dégage un peu d'azote.

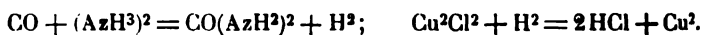
G. ANDRÉ.

Action des oxydants sur quelques composés azotés ; ŒCHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. 127, p. 1028; 12.12.98). — Les oxydants que l'auteur a mis en œuvre sont l'acide chromique et le bichromate de potassium. — L'*hydroxylamine* fournit sous l'influence de

ces oxydants, de l'azote et des vapeurs nitreuses. La *phénylhydrazine* donne à froid de l'azote, à chaud un peu de phénol. L'*acétamide* et l'*urée* fournissent de l'azote, la *sulfo-urée* donne CO^2 et Az. La *phénylsulfo-urée* est énergiquement décomposée à chaud par une solution très concentrée d'ac. chromique avec production de CO^2 , d'Az et d'aniline.

G. ANDRÉ.

Sur un mode de formation des urées; A. JOUVE (*C. R.*, t. 122, p. 114; 9.1.99). — Si on chauffe pendant cinq ou six heures à 105° dans un autoclave une solution d'oxyde de carbone dans Cu^2Cl^2 ammoniacal, il se forme de l'urée :



Il se fait un dépôt de cuivre dont le poids correspond à celui de l'urée formée et dosée par l'hypobromite. — Ce mode de formation des urées semble général, il réussit avec les amines grasses et aromatiques.

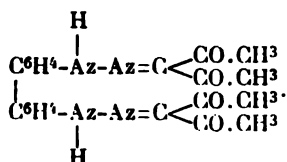
G. ANDRÉ.

Sur les phosphates mixtes éthyliques-phényliques; Albert MOREL (*C. R.*, t. 127, p. 1023; 12.12.98). — L'action du dichlorophosphate d'éthyle sur le phénate de soude a fourni à l'auteur le phosphate diphenylique monoéthylique $\text{PO} \leq \begin{smallmatrix} (\text{OC}^6\text{H}^5) \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ sous forme d'une huile incolore, très réfringente, très dense, bouillant à $250-263^\circ$ ($\text{H} = 70$ mm.). Le monochlorophosphate diéthylique, en réagissant sur le phénate de soude sec, fournit le phosphate monophénylique-diéthylique $\text{PO} \leq \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ (\text{OC}^2\text{H}^5)_2 \end{smallmatrix}$. C'est une huile incolore, très réfringente, très dense, ressemblant beaucoup au composé précédent et bouillant à $210-230^\circ$ ($\text{H} = 70$ mm.).

G. ANDRÉ.

Action des chlorures bis-diazoïques de la benzidine, de l'orthotolidine et de l'orthodianisidine sur l'acétylacétone; G. FAVREL (*C. R.*, t. 128, p. 318; 30.1.99). — On met en contact 18 gr. de benzidine avec 50 cc. HCl à 40 0/0, on étend avec 500 cc. d'eau, on refroidit à 0° et on ajoute 200 cc. d'une solution normale de AzO^2Na . On ajoute 20 gr. d'acétylacétone à la solution du chlorure de tétrazodiphényle ainsi obtenue, on agite, on sature par NaOH ou Na^2CO^3 . Le ppté rougeâtre qui se produit est insoluble dans les dissolvants usuels, il se dissout dans l'aniline et le nitrobenzène bouillants. Les aiguilles que laissent ces solvants fondent à

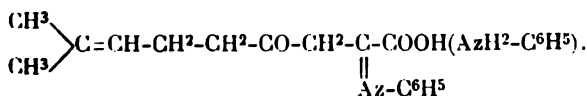
258-260°, leur composition centésimale est celle de la *diphényldi-hydrazone-acétylacétone*



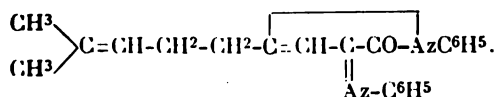
Les chlorures de tétrazo-orthoditolyle et de tétrazo-orthodianisyle donnent des produits de même constitution fondant respectivement à 250-252° et à 234-235°.

G. ANDRÉ.

Dérivés de la méthylhepténone synthétique; Georges LESER (*C. R.*, t. 128, p. 108; 9.1.99). — L'auteur a antérieurement décrit le mode d'obtention et les propriétés du méthylhexénonepyruvate d'éthyle (*C. R.*, t. 127, p. 763); il obtient l'acide correspondant par l'action de deux molécules d'éthylate de sodium sur une molécule de méthylhepténone et d'éther oxalique. L'acide ainsi préparé cristallise en prismes incolores fondant à 39-50°, son analyse conduit à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^3$, sa constitution est celle de l'acide *8-méthyl-7-nonène-2.4-dione-oïque*. Il fournit des sels bien cristallisés. — *Action des amines primaires*. L'aniline et l'acide méthylhexénone pyruvique se combinent dans la proportion de 1 molécule d'acide pour 2 d'amine : il s'élimine une ou trois molécules d'eau suivant qu'on opère à froid ou à chaud. A froid, le mélange d'une solution éthérée des deux corps fournit un magma cristallin; puis les cristaux se redissolvent, il se sépare de l'eau et de nouveaux cristaux apparaissent répondant, après séchage dans le vide, à la formule $\text{C}^{22}\text{H}^{26}\text{Az}^2\text{O}^3$: c'est le sel d'aniline de l'acide phénylimidé :



Celui-ci fond à 82° et perd $2\text{H}^2()$ en donnant le corps $\text{C}^{22}\text{H}^{22}\text{Az}^2\text{O}$ qui fond à 152°, et dont la formule vraisemblable est :



Ce dernier corps se prépare aussi en faisant bouillir pendant une

heure la solution méthylalcoolique du sel d'aniline précédent; on l'obtient également directement en chauffant l'acide méthylhexénone pyruvique, soit au bain-marie, soit même à 180°, avec de l'aniline. — L'acide méthylhexénone pyruvique perd, à 90-100°, de l'acide carbonique et donne un aldéhyde β -cétonique : le *méthylocténal*.

G. ANDRÉ.

Synthèse du diméthylhepténol; Ph. BARBIER (*C. R.*, t. 123, p. 110; 9.1.99). — Cette synthèse a été réalisée en plaçant dans un ballon, muni d'un réfrigérant, 100 gr. de méthylhepténone naturelle 150 gr. d'éther anhydre, 20 gr. de tournure de magnésium. On fait tomber peu à peu sur ce mélange 113 gr. d'iodure de méthyle. Après contact de douze heures, on décompose la combinaison magnésienne par SO^4H^2 dilué en présence de glace. Le liquide qui se sépare a fourni à la troisième distillation dans le vide, 35 gr. de diméthylhepténol pur bouillant à 79-80° ($H = 10$ mm.). L'odeur de ce corps, sa densité, son point d'ébullition se confondent avec ceux de l'alcool dérivé du lémonol. Il se comporte de la même manière vis-à-vis des réactifs oxydants et de SO^4H^2 étendu. G. ANDRÉ.

Recherches sur la séparation et le dosage des éléments halogénés dans leurs combinaisons avec l'argent; H. BAUBIGNY (*C. R.*, t. 127, p. 1219; 26.12.98). — Un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium agit, dès la température ordinaire, sur le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent; si on chauffe, la dissolution est rapide. On emploiera 25 à 30 cc. SO^4H^2 2 gr. de bichromate pour 0^{gr},2 à 0^{gr},4 de précipité argentique et chauffant vers 90-95° au bain-marie. Ce ppté argentique est filtré sur du coton de verre dans un tube très mince que l'on introduit dans un ballon et que l'on brise par agitation. Le mélange chromo-sulfurique est introduit à froid. On ajuste le condensateur à boule muni de lessive alcaline, on chauffe à 90-95° en faisant passer un courant d'air. Au bout de 25 à 30 minutes, les sels d'argent sont dissous; le chlore et le brome dégagés, à l'état de liberté, sont retenus par la lessive alcaline, l'iodure se transforme intégralement en iodate sans traces d'iode libre. L'iode est dosé en filtrant le contenu du ballon, lequel est réduit par un léger excès de SO^2 en portant à l'ébullition. G. ANDRÉ.

Méthode générale de séparation du chlore, du brome et de l'iode mélangés à l'état de sel d'argent; H. BAUBIGNY (*C. R.*, t. 128, p. 51; 2.1.99). — L'auteur a récemment indiqué la sépa-

ration de l'iode d'avec le chlore et le brome au moyen du bichromate de potassium et de l'ac. sulfurique. Cette séparation peut être effectuée sur le mélange des sels d'argent séchés même à 170-190°, ce qui permet, avant l'analyse du mélange, de déterminer son poids exact. La durée de l'attaque par la solution chromique est seulement plus longue. La lessive alcaline dans laquelle se trouvent Cl et Br est endue très légèrement acide par SO^3H^2 . Le gaz sulfureux, ajouté à l'alcali au début, réduit les composés oxygénés du chlore et du brome qui ont pris naissance. On rend le liquide alcalin de nouveau par une goutte de KOH, on détruit l'excès de SO^3 par KMnO^4 jusqu'à persistance d'une légère teinte rose. On ajoute ensuite les poids de KMnO^4 et de CuSO^4 nécessaires, on ferme le vase, on le porte à 100° en le faisant traverser par un courant d'air. Quand l'oxydation est terminée on retrouve le brome seul dans le condensateur adapté à l'appareil, le chlore reste dans le ballon (*C. R.*, t. 125, p. 527 et 607).

L'auteur décrit ensuite un procédé permettant de reconnaître rapidement la présence du brome dans un mélange de sels halogénés d'argent. Dans un petit ballon à col très court on introduit une prise d'essai bien essorée que l'on arrose avec 1 à 2 cc. d'acide sulfurique, on laisse tomber quelques cristaux de KMnO^4 et on agite. Sur l'ouverture du col, on dépose un papier humide de fluorescéine. L'ac. permanganique dégage de l'oxygène en se décomposant, ce gaz entraîne le brome mis en liberté lequel transforme le fluorescéine en éosine.

G. ANDRÉ.

Sur un nouveau procédé de dosage de l'oxyde de carbone ;
CHLAGDENHAUFFEN et PAGEL (*C. R.*, t. 128, p. 309 ; 30.1.99).

— Les auteurs ont examiné l'action de quelques oxydes métalliques sur CO. — L'oxyde d'argent, séché au préalable à 150°, commence à changer CO en CO^2 dès la temp. de 50°. Entre 54 et 70°, cette oxydation est plus nette; la teinte de Ag^2O change en même temps, cet oxyde devient blanc. Cette réaction est totale et peut se formuler : $\text{CO} + \text{Ag}^2\text{O} = \text{CO}^2 + \text{Ag}^2$.

L'oxyde cuivreux oxyde CO dès la temp. de 125° ; à 215°, la réaction est énergique ; l'oxyde devient rouge. L'oxyde de bismuth agit sur CO dès 230°. Entre 385 et 400°, il noircit et se transforme en oxydure, mais non en oxyde. Le minium subit un commencement de désoxydation à 215°, la litharge n'est attaquée qu'à 300°. L'oxyde blanc de plomb provenant de l'hydrate est désoxydé plus activement encore. Il fournit du plomb métallique quand la temp. est portée à 430°.

G. ANDRÉ.

Dosage volumétrique du cérium; André JOB (*C. R.*, t. 123, p. 101; 9.1.99). — Les sels cériques en liqueur acide sont décolorés par l'eau oxygénée et passent à l'état cérique en dégageant de l'oxygène. Le moment où la coloration jaune disparaît peut être très nettement saisi. 2 moléc. de sel cérique se réduisent exactement au contact d'une moléc. de H_2O_2 : l'auteur montre qu'on peut doser avec précision, au moyen de H_2O_2 , le cérium cérique contenu dans une solution acide. Il est même possible de doser le cérium total dans une solution acide si on peut le transformer intégralement à l'état cérique. Cette transformation est complète et instantanée lorsqu'on traite à froid le sel de cérium par PbO_2 et l'ac. nitrique concentré. — Le dosage du cérium se fait avec la même précision en présence du thorium, du lanthane et des didymes dont les sels ne s'oxydent pas dans ces conditions.

G. ANDRÉ.

Sur la détermination de l'arsenic dans l'antimoine et dans les métaux; O. DUCRU (*C. R.*, t. 127, p. 227; 25.7.98). — Pour séparer l'arsenic, l'auteur préconise l'emploi d'une méthode dite *par distillation* ou *au chlorure ferrique*. La prise d'essai (environ 5 gr. est chauffée dans une cornue munie d'un réfrigérant dont l'autre extrémité plonge dans un vase contenant 50 cc. d'eau, avec 100 cc. de chlorure ferrique et 200 cc. HCl pur. Lorsque 100 cc. ont passé la distillation, on réajoute dans la cornue 100 cc. HCl. Tout l'arsenic se trouve dans le liquide distillé. Celui-ci renferme un peu d'antimoine que l'on sépare par une deuxième distillation. La solution de $FeCl_3$ se prépare en attaquant 800 gr. de pointes de Paris par un mélange de 2 lit. HCl avec 2 lit. d'eau. On oxyde par le chlore et on complète à 5 litres avec de l'ac. chlorhydrique pur. — Cette méthode peut être employée pour la recherche et le dosage de faibles proportions d'arsenic contenu dans un grand nombre de métaux.

G. ANDRÉ.

Action du B. coli et du B. d'Eberth sur les nitrates; L. GRIMBERT (*C. R.*, t. 127, p. 1030; 12.12.98). — L'auteur ensemence ces deux bacilles sur du bouillon peptonisé et nitraté: chaque fois qu'il y a eu dégagement gazeux, le volume de l'azote recueilli a toujours été au moins le double de celui qui correspond au nitrate détruit: l'azote dégagé ne provient donc pas exclusivement des nitrates. L'action dénitrifiante de ces bacilles dépend de la présence, dans la culture, de matériaux amidés: elle provient de l'action secondaire qu'exerce, sur ces derniers, l'acide nitreux produit par les bactéries.

G. ANDRÉ.

Sur le pouvoir réducteur des tissus : foie et pancréas ; Henri HÉLIER (*C. R.*, t. 128, p. 319 ; 30.1.99). — L'auteur appelle *pouvoir réducteur* d'un tissu la quantité d'oxygène qu'un gramme de ce tissu est capable d'enlever au permanganate de potassium pour le réduire à l'état de sesquioxyde de manganèse : ce pouvoir peut s'exprimer en centimètres cubes d'une solution titrée faible de KMnO_4 . Celle dont il a été fait usage contient 1/200^e de molécule, soit 1^{er},59, KMnO_4 dans un litre. Le pouvoir réducteur du tissu est mesuré en prenant 5 gr. de tissu frais environ, faisant bouillir 1 heure avec de l'eau distillée, filtrant et étendant à 100 cc. Pour un même tissu, on trouve des résultats variables. Le tissu du cœur est toujours très réducteur ; celui du foie varie avec le fonctionnement de cet organe : au moment de l'activité de la cellule hépatique, son pouvoir réducteur tombe rapidement. Le pancréas se conduit de même, mais le phénomène est moins accentué. Le pouvoir réducteur se relève au fur et à mesure que s'assimilent les produits de la digestion. L'acte digestif détermine donc le fonctionnement de ces glandes, mais le fonctionnement n'est pas seulement dû à l'ingestion des aliments. Chez un animal qui mange d'ordinaire à 8 h. du matin, la cellule hépatique commence à fonctionner vers 10 h. et cela, que l'animal ait mangé ou non. C'est là un exemple de *mémoire cellulaire*.

G. ANDRÉ.

Sur la formation du sucre de l'albumine de l'œuf ; Ferdinand RUMENTHAL (*C. R.*, t. 128, p. 117 ; 9.1.99). — L'auteur, ayant soumis l'albumine du blanc d'œuf à l'action de l'hydrate de baryte puis à celle de HCl , a obtenu un liquide réduisant la liqueur de Fehling et donnant avec la phénylhydrazine une osazone fondant à 194-204° (la glucosazone fond à 205°). Mais il faut se demander quelle est l'hexose contenue dans l'albumine puisqu'il en existe trois qui donnent la même osazone : glucose, mannose, fructose. Une étude approfondie de la nature du sucre permet à l'auteur de mettre de côté le fructose et le mannose. Quel est maintenant le glucose dont il s'agit ? Le sucre d'albumine ne fermente pas avec la levure. Or le glucose lévogyre ne fermente pas non plus, le glucose dextrogyre fermente complètement, le glucose inactif partiellement. — L'auteur donne comme probable que 100 gr. d'albumine fournissent de 8 à 12 gr. de sucre.

G. ANDRÉ.

BIBLIOGRAPHIE.

Manuel opératoire de chimie organique, par **MM. J. DUPONT P. FREUNDLER**; précédé d'une Préface par **M. Charles FRIEDEL** membre de l'Institut. Paris, librairie Hachette et C^{ie}, 70, boulevard Saint-Germain.

Comme le fait remarquer fort judicieusement M. Friedel dans préface qu'il a consacrée au volume, « nous ne manquons pas France de bons livres de manipulations, faits pour indiquer à jeunes gens qui étudient la chimie, la manière d'exécuter les diverses opérations de la chimie minérale et quelques-unes de chimie organique. Ce qui n'existait pas jusqu'ici, et le petit volume que j'ai l'honneur de présenter au public vient heureusement combler cette lacune, c'est un livre qui renseigne, soit les collègues, soit les chimistes déjà avancés et qui ont néanmoins toujours besoin d'indications précises, sur les diverses préparations organiques, sur la manière d'exécuter celles-ci ».

J'ajouterai qu'outre ces grands avantages qu'offre ce manuel donner, pour les principales fonctions des molécules organiques une préparation type, sur laquelle on peut en quelque sorte calquer les préparations des homologues supérieurs, il en possède à nos yeux un plus important encore. Je veux parler de la première partie du volume qui est entièrement consacrée aux méthodes générales de purification, à la détermination des constantes physiques. L'analyse élémentaire et à l'établissement de la formule. S'il est relativement facile de trouver dans nos traités généraux la préparation d'un corps, il est par contre difficile de rencontrer réunis sous une forme tout à la fois aussi succincte et aussi claire, l'exposé des méthodes physiques que tout chimiste est obligé de connaître, s'il veut être à même d'étudier à fond les corps qu'il élabore dans le laboratoire. Les chapitres qui ont trait à la mesure du pouvoir rotatoire, du pouvoir réfringent, de la conductibilité électrique, etc., bien qu'un peu écourtés, permettront cependant à la jeunesse de se rendre compte de l'importance que possèdent et qu'acquerra de jour en jour davantage l'étude de ces constantes.

L'ordonnance des chapitres qui suivent, le choix judicieux des corps dont on donne la préparation, la sobriété mise dans l'exposé des faits, montrent suffisamment la longue pratique qu'ont acquise les auteurs dans leurs fonctions de préparateur et de chef de travaux.

Ajoutons, pour terminer, que les figures sont faites avec une précision et un soin tout particulier, et que matériellement le volume est digne de la maison renommée qui l'a édité.

A. HALLER.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 MARS 1899.

Présidence de M. HANRIOT.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Ont été nommés membres non résidents :

A. COLANI, 19, rue Vauquelin ;

ADNET, 26, rue Vauquelin.

Il a été proposé pour être membre résident :

JOUBE, 1, rue de Poissy, présenté par MM. HANRIOT et BÉHAL.

CHARON dépose un pli cacheté à la date du 24 mars.

Le Président annonce que la Société a reçu une lettre du Ministère de l'Instruction publique et des Beaux-Arts, envoyant des lettres d'invitation au Congrès de Toulouse pour les délégués de la Société : MM. Friedel et Granger.

La correspondance comprend aussi un avis du ministère du Commerce de l'admission provisoire de la Société à l'Exposition.

HANRIOT expose que la Société prendra part de trois façons différentes à l'Exposition :

En exposant dans la section de l'Instruction publique la collection du *Bulletin* et des volumes de conférence ;

En organisant un Congrès où se traiteront des questions de chimie pure ;

En exposant dans l'Exposition rétrospective, classe 87, les objets authentiques qui ont marqué les diverses étapes de la chimie. Cette exposition comprendra les produits chimiques préparés depuis Lavoisier jusqu'à nos jours et les instruments ayant servi à ces préparations ; elle est exclusivement française.

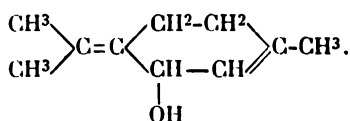
M. le Président annonce que les membres de la Société recevront prochainement un avis les priant de vouloir bien lui signaler l'existence de produits originaux et d'appareils authentiques.

La Société a reçu :

Les Annales de la Brasserie et de la Distillerie de M. Fernbach;

M. LUCAS décrit un procédé de dosage colorimétrique du nickel, utilisant la coloration rouge donnée par le sulfocarbonate d'ammonium.

M. VERLEY montre que l'action de l'acide sulfurique sur le citral donne naissance à un alcool cyclique isomère du citral, le méthyl-métho-éthène-cyclo-hexénol



Le zinc en solution alcoolique donne un glycol provenant de la réduction et de la condensation de 2 molécules du citral.

Le citral se condense avec l'acide cyanacétique, l'acide malonique, l'éther malonique acide en présence de pyridine, en fournissant les dérivés correspondants; l'un d'eux, l'acide citrylidène-malonique, fondant à 191°, peut servir avantageusement à caractériser le citral.

M. A. GAUTIER expose ses recherches sur la présence de l'iode dans l'air. Après avoir fait l'historique de la question, il montre que l'air renferme de l'iode, mais que celui-ci n'est pas décelable directement par les réactifs, qu'il est à l'état organique ou organisé. Ce sont les poussières qui le contiennent; les poussières les plus légères, recueillies sur les endroits les plus élevés en renferment le plus.

M. Alex. HÉBERT communique à la Société, au nom de M. Georges Reynaud et au sien, une étude sur l'absorption spécifique des rayons X par les différents sels métalliques. Pour faire ces comparaisons, les auteurs ont imaginé un appareil analogue au colorimètre de Duboseq, modifié d'une certaine façon. Un grand nombre de solutions salines moléculaires-grammes par litre ont été examinées avec cet instrument; ces solutions étaient comparées à une même hauteur d'eau; la différence entre les deux lectures correspondait à l'absorption par le corps dissous.

La comparaison des divers sels métalliques d'un même acide a montré que les métaux se rangeaient à peu près dans l'ordre croissant de leurs poids atomiques. La comparaison des divers acides combinés à un même métal a donné une classification des acides très nette. Les auteurs pensent examiner de cette façon les composés organiques pour y voir l'influence qu'exercent sur l'absorption des rayons X l'isomérisation, la polymérisation et l'introduction de nouvelles actions dans les corps.

M. CHARON passe en revue un certain nombre de faits qui lui paraissent sous la dépendance du caractère électro-négatif du groupement non saturé $R-CH=CH-$.

M. Henrich a déjà signalé que, dans l'éther glutaconique $HOOC^2H^3-CH=CH-CH^2-COOC^2H^3$, les deux hydrogènes du groupement CH^2 sont substituables chacun par un résidu alcoylé au moyen du sodium et d'un iodure.

M. Charon rapproche ce fait de ceux qu'il a observés dans l'étude de l'aldéhyde crotonique et il généralise.

Si l'on examine les réactions donnant naissance à des pinacones, il voit de suite que, seuls, les corps ayant un caractère électro-négatif donnent de tels composés et les rendements sont en raison directe du caractère négatif de la molécule.

M. Charon signale également quelques réactions qui distinguent nettement les chlorure, bromure et iodure de crotonyle des composés saturés correspondants.

Ces corps réagissent à froid sur les alcoolates, les sulfures, les isocyanates, etc... Ils donnent facilement naissance à des chaînes carbonées renfermant un nombre double d'atomes de carbone.

Quoique dérivés alcooliques, ils rappellent les chlorures, bromures iodures acides par leur instabilité et leur facilité à réagir, avec cette différence fondamentale qu'ils ne sont pas décomposés par l'eau.

Ces faits paraissent également en rapport avec le caractère électro-négatif du groupement non saturé.

M. H. LABBÉ communique une note sur la polymérisation du citral en solution alcaline. La potasse alcoolique à 10/100 le transforme quantitativement et d'une façon immédiate en un polymère qui est une huile jaune brun. Ce produit, abandonné un an dans l'excès d'acide SO^2H^2 , puis repris par le benzène et la ligroïne légère, donne une poudre blanc jaunâtre, fondant à $81-82^\circ$ auquel l'analyse assigne la formule $(C^{10}H^{16}O)^n$.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 74. — Quelques réflexions sur les mesures cryoscopiques de M. Raoult; par M. A. PONSOT.

I. — M. Raoult termine une note présentée à l'Académie de Sciences (*C. R.*, t. 124, p. 854) en annonçant qu'il croit pouvoir mesurer les abaissements du point de congélation avec une approximation de 0,0005, et qu'il en profite pour faire une étude méthodique de l'influence de la surfusion sur le point de congélation des solutions aqueuses.

Cette étude paraît quelques jours plus tard, et est appliquée à des solutions de chlorure de sodium et d'alcool (*C. R.*, t. 126, p. 885).

Les résultats expérimentaux donnés par M. Raoult me permettent de montrer (*C. R.*, t. 124, p. 1227) que les mesures effectuées par ce savant ont été faites dans des conditions défectueuses et tel que l'éprouvette cryoscopique est soumise à une action réfrigérante très intense, lorsque les abaissements sont très petits.

Dans une nouvelle note (*C. R.*, t. 125, p. 755), M. Raoult s'abstient de répondre directement aux critiques que je lui adresse et il leur oppose de nouvelles mesures obtenues avec des solutions de chlorure de potassium et de sucre.

Ces nouvelles mesures se distinguent nettement des précédentes au point de vue du résultat principal, fondement de mes critiques: la grandeur du coefficient de correction résultant de la surfusion.

Tandis que dans les premières expériences, ce coefficient croît en même temps que la dilution, jusqu'à une valeur limite à peu près double de celle qu'il doit avoir, indiquant ainsi pour les faibles concentrations une erreur relative importante, dans les dernières ce coefficient varie peu et a une valeur limite voisine de celle qu'il lui trouve par le calcul.

Pour expliquer cette diversité de résultats, M. Raoult pense qu'il s'est introduit dans les premières expériences une petite erreur proportionnelle à la surfusion! On en recherche en vain la cause puisque M. Raoult écrit, au début de la même note: « Les exp

tiences dont je vais rendre compte ont été exécutées avec le même appareil, suivant la même méthode et avec les mêmes précautions minutieuses que les précédentes. »

Dans un nouveau travail (*Annales*, février 1899), M. Raoult nous donne cette cause, dans une déclaration absolument contraire à la précédente (p. 200). « Les résultats obtenus avec les solutions de chlorure de sodium et d'alcool, de chlorure de potassium et de cre ont été obtenus dans deux séries d'expériences distinctes, et, dans l'intervalle de l'une à l'autre, l'appareil cryoscopique a subi quelques perfectionnements. » Puis, page 202 : « Je suis assez disposé à croire que les variations que j'ai observées avec les solutions de chlorure de sodium et d'alcool ne tiennent pas à la nature de la substance dissoute, mais bien plutôt aux défauts de l'appareil employé. »

Mes critiques étaient donc justifiées. Je m'autoriserai de ce succès pour en formuler d'autres ; je me limiterai à celles strictement nécessaires pour la défense de ma méthode et de mes résultats.

II. — Il est regrettable que M. Raoult n'ait pas effectué de nouvelles mesures sur les solutions de chlorure de sodium et d'alcool, avec son appareil modifié, afin de bien mettre en évidence toutes les conséquences résultant des modifications apportées. Est-il vrai, comme le pense ce savant, qu'avant ces modifications, les observations n'étaient entachées que d'une erreur proportionnelle à la valeur de la surfusion, de telle sorte que le point de congélation d'une solution, correspondant à une surfusion nulle a été bien déterminé ?

Cela paraît invraisemblable, par la seule considération des phénomènes qui se produisent dans une expérience de congélation. Je pourrais prouver le contraire à l'aide de résultats inédits que j'ai obtenus avec l'appareil de M. Raoult modifié de différentes manières. Mais je pense que la preuve de ce que j'avance peut être établie à l'aide des résultats expérimentaux de M. Raoult.

Dans les *Annales de Physique et de Chimie* (1886), M. Raoult donne un ensemble de résultats obtenus par la même méthode ; je relève ceux concernant NaCl et KCl ; j'en déduis les abaisséments moléculaires de ces substances à -2° et à -4° (colonne A du tableau ci-après). On peut les comparer aux abaisséments moléculaires mesurés en 1897 et correspondant aux mêmes abaisséments (colonne B). Dans la colonne C se trouve la différence des abaisséments moléculaires correspondants, et dans la colonne D une valeur

approximative de la différence entre le point de congélation observé en 1886 et 1897 pour une même solution, soit, vers 2° ou vers 4°.

	A.	B.	C.	D.
NaCl ... { — 2°	34,84	34,27	0,07	0,004
{ — 4°	34,40	34,20	0,20	0,011
KCl ... { — 2°	33,97	33,1	0,87	0,052
{ — 4°	33,82	32,8	1,02	0,066

Les différences de la colonne D pour NaCl sont de l'ordre de grandeur des corrections que M. Raoult croit devoir être faites à ses anciennes mesures par suite de la différence entre la température de convergence et celle de congélation (*Annales*, 1897; p. 193).

Il n'en est pas de même pour KCl; et la conclusion suivante me semble dès lors justifiée.

Les modifications de l'appareil cryoscopique ont entraîné une diminution notable des abaissements: la diminution a été, relativement aux abaissements, beaucoup plus forte pour les faibles abaissements; d'où changement dans la forme de la courbe des coefficients d'abaissement moléculaire.

III. — Les résultats les plus récents de M. Raoult sur les solutions de sucre de canne et de chlorure de potassium sont encore différents des miens. Pour mettre en relief leurs différences l'importance de ces différences au point de vue expérimental, suffit de comparer à mes résultats uniques ceux que M. Raoult obtenus dans des conditions diverses.

Dans le tableau ci-après, la colonne A comprend les abaissements donnés par M. Raoult en 1897 pour des solutions de concentration déterminées. Dans les colonnes suivantes, se trouvent pour chaque concentration, les différences entre les abaissements donnés par M. Raoult et par moi: dans la colonne B ces différences se rapportent aux résultats de 1897; dans la colonne C elles se rapportent aux résultats de 1892, et dans la colonne D, aux résultats de 1886.

Sucre.

A.	B.	C.	D.
0° 4806	0° 0076	0° 023	0° 071
0,2872	0,0015	0,013	0,056
0,1230	0,0006	0,011	0,044
0,0532	0,0000	0,006	0,032

Chlorure de potassium.

A.	B.	C.	D.
4,0000	0,0920	"	0,158
3,4270	0,0330	"	0,100
2,0000	0,0130	"	0,065
1,6754	0,0099	"	"
0,7992	0,0014	"	"
0,4007	0,0027	"	"
0,2026	0,0033	"	"
0,1031	0,0036	"	"
0,0509	0,0014	"	"

est d'abord frappé des erreurs notables dont sont entachés les résultats de 1886. Cette constatation me paraît importante, car avec les résultats qu'il a obtenus à cette époque que M. Raoult a vérifiés plusieurs fois, dont quelques-unes demandent évidemment de nouvelles vérifications.

cherchant quelles erreurs il avait pu commettre en 1892 (co-

C) M. Raoult a été conduit à supposer qu'il avait pu se tromper dans la détermination du zéro de 0°,002 : il est facile de voir que cette erreur supposée est loin de représenter les différences entre les résultats de 1892 et de 1897.

qu'il importe de constater encore une fois (avec les résultats de M. Raoult) c'est que les divers perfectionnements apportés aux tubes et appareils ont amené, sur les abaisssements, une diminution dont l'importance relative croît lorsque les abaisssements sont de plus en plus petits. Comme conséquence, la courbe des abaisssements d'abaissement moléculaire change de forme : en 1886, on présente un minimum vers -0°,75 (1 mol. dans 100 gr. de solution) ; en 1892, le minimum se trouve vers -0°,17 ; en 1897, la courbe présente plus de minimum. Ceci entraîne le rejet d'une hypothèse de dissociation, émise à la suite des résultats de 1886. On ne peut donc affirmer, par cet exemple que :

les lois relatives aux abaisssements des points de congélation des solutions inégalement concentrées d'un même corps ont été faussées par les perfectionnements de l'appareil et de la méthode, fondement altérées pour les solutions diluées. »

les nouveaux résultats de M. Raoult sur le sucre concordent parfaitement avec les miens pour la plus faible des concentrations ; pour les autres, l'erreur relative croît avec la concentration.

les nouveaux résultats sur le chlorure de potassium donnent une remarque un peu différente : leur discordance avec les

miens est minimum pour une concentration correspondant à un abaissement de $0^{\circ},8$; pour les concentrations plus fortes, l'erreur relative croît avec la concentration; pour les concentrations plus faibles, l'erreur relative croît au contraire lorsque la concentration diminue.

Tous ces résultats indiquent encore une action réfrigérante, qui n'existe pas dans mes expériences et que je vais mettre en évidence.

M. Raoult a donné le détail de 3 observations de point de congélation; dans chacune de ces observations, on voit que la température marquée par le thermomètre passe par un maximum auquel succède une chute de température. Or, j'ai observé la même variation (*Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 398); mais au lieu de croire comme M. Raoult aux caprices d'un thermomètre à mercure, j'ai recherché la cause de ces variations, je l'ai trouvée dans l'action réfrigérante de l'éprouvette et des parties qui l'entouraient et je me suis appliqué à la faire disparaître dans toutes mes expériences. J'ai écrit: « Quand une expérience a été bien conduite, la température maximum observée reste invariable. »

En remplaçant dans son appareil le moufle en verre par un cylindre de métal, M. Raoult s'est inspiré de mes observations sur l'action réfrigérante que j'avais signalée; il a considérablement réduit cette action et comme conséquence, ses résultats se sont rapprochés sensiblement des miens; il reste à faire disparaître maintenant la chute de température succédant au maximum observé dans ses expériences de congélation.

Je laisse de côté un certain nombre de remarques que je pourrais faire, sur l'emploi de l'eau aérée, la lecture du thermomètre, la protection de cet instrument contre le rayonnement, une hypothèse relative à la constitution des solutions étendues des corps non électrolytiques, la détermination de l'abaissement moléculaire limite.....

IV. — En citant quelques passages incomplets de ma Thèse de doctorat, M. Raoult renouvelle cette appréciation que dans mes expériences « il ne peut s'établir aucun équilibre thermique, entre la température de l'éprouvette et celle du réfrigérant et que la dissolution n'est pas homogène ni au point de vue chimique, ni au point de vue thermique. »

Je regrette que M. Raoult ait formulé depuis deux ans la même critique sans avoir répété mes expériences et apporté des faits expérimentaux à l'appui.

ai écrit dans ma thèse (p. 34) que je ne terminais une expérience près avoir obtenu pendant au moins un quart d'heure une température invariable. Assez souvent, j'ai obtenu une constance de température pendant une heure. C'est un résultat qu'ont pu constater plusieurs des élèves du laboratoire de recherches physiques de la Sorbonne. Il me semble que dans de telles conditions on est bien près d'un équilibre parfait (précision des lectures; p. 28). Enfin, je suppose que la critique de M. Raoult soit fondée : il en résulterait simplement que ma méthode devrait donner des erreurs plus ou moins importantes, tantôt positives, tantôt négatives; mais cela n'expliquerait pas pourquoi les abaissements observés sont toujours plus petits que ceux des autres méthodes.

5. — Méthode de détermination des poids moléculaires basée sur la mesure des tensions de dissociation des hydrates de gaz; par M. G. ROSSET.

La méthode nouvelle de détermination des poids moléculaires basée sur la mesure des tensions de dissociation des hydrates de gaz est une méthode classique qui utilise les mesures de tension de vapeur des dissolutions. Au lieu de mesurer des tensions de vapeur, toujours très faibles dans le cas des solutions aqueuses, on cherche à les déduire des mesures des tensions de dissociation des hydrates gazeux. Celles-ci, beaucoup plus fortes, comportent, en outre, des mesures d'une précision relative plus grande; à 0° par exemple, d'après les expériences de M. Le Chatelier, la tension de dissociation de l'hydrate de chlore varie de 40 mm. pour un changement de 0 mm.,1 dans la tension de vapeur de la solution mise au contact de laquelle il se dissocie. Il existe d'ailleurs, entre les valeurs corrélatives de ces pressions, une relation définie, $\frac{p}{p_0} = \text{constante}$ qui permet de passer de l'une des pressions à l'autre.

La méthode en question consistera donc à mesurer la tension de dissociation d'un hydrate gazeux convenablement choisi, au contact d'une solution aqueuse renfermant un poids déterminé d'une substance dont on cherche le poids moléculaire et à rapprocher la tension de la tension correspondante en présence de l'eau.

On propose de déterminer expérimentalement la valeur pratique de cette méthode qui présente, au moins en théorie, une très grande sensibilité.

N° 76. — Sur la synthèse de l'alcool; par M. BERTHELOT.

L'histoire de cette synthèse est aujourd'hui présentée dans divers recueils sous une forme légendaire, d'après laquelle elle aurait été faite par Hennell en 1828. Cette légende, insinuée après coup et antidatée, est erronée, ainsi que je demande la permission de le rappeler: la question est intéressante pour l'histoire des Sciences.

Elle tendrait à substituer, dans l'attribution d'une découverte fondée sur des expériences positives, une conjecture émise en passant et qui avait été écartée depuis longtemps, après examen, par les auteurs les plus autorisés des Traités de Chimie organique publiés de 1835 à 1854, tels que Liebig, Berzélius et Gerhard comme ne reposant sur aucune démonstration expérimentale.

Rappelons les faits.

Hennell, dans le seul mémoire où il ait publié quelques résultats relatifs à la combinaison du gaz oléfiant avec l'acide sulfurique n'y consacre qu'une douzaine de lignes (1). Il examine une portion d'acide sulfurique à laquelle Faraday avait fait absorber du gaz oléfiant, sans s'en occuper davantage; Hennell en forme un sel de potasse, dont il se borne à dire, d'une manière vague et en une ligne, que ce sel avait les propriétés de celui qu'il avait déjà obtenu avec l'alcool, c'est-à-dire du sulfovinat, sans définir davantage ces propriétés. Rien de plus, sans doute parce que la chose avait ses yeux peu d'importance. En effet, Hennell n'a fait d'ailleurs aucune analyse, aucune étude sérieuse du sel ainsi obtenu avec le gaz oléfiant et surtout, ce qui est essentiel, il n'a en aucune façon cherché à régénérer de l'alcool avec le gaz oléfiant. Bref, *Hennell n'a jamais fait l'expérience* qu'on lui attribue gratuitement et n'a jamais prétendu l'avoir faite.

Quant au sel dont il a parlé si brièvement, ni l'origine véritable ni la constitution n'en sont connues; et elles ont donné lieu de la part des chimistes contemporains à des doutes, insolubles en l'absence de tous détails précis. En premier lieu, ils se sont demandés jusqu'à quel point le gaz oléfiant préparé à cette époque si éloignée de nous était exempt de vapeur d'éther, auquel cas le sulfovinat, si c'en était, dériverait de l'éther et non du gaz oléfiant

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 2^e série, t. 35, p. 159; 1827.

ce doute a été soulevé dans les écrits de Chevreul et de Liebig et il ôte toute valeur concluante aux essais de Hennell. En outre, la constitution même du sel qu'il avait entrevu a été jugée incertaine, parce que Hennell et ses contemporains ignoraient l'existence de plusieurs combinaisons sulfuriques du gaz oléfiant, autres que l'acide sulfovinique, telles que les acides éthionique et iséthionique, découverts et étudiés plus tard par Magnus et Regnault : acides analogues mais dépourvus de la propriété de régénérer l'alcool sous l'influence de l'eau.

A la suite de ces recherches plus précises et de ses propres travaux sur la très faible solubilité du gaz oléfiant dans l'acide sulfurique (1), Liebig supprima dans ses livres toute mention des essais imparfaits de Hennell. Berzélius, depuis, et Gerhardt en 1854 en ont fait autant dans leurs *Traité classiques*.

Tel était l'état de la Science, lorsque j'ai réussi à faire la synthèse de l'alcool, en m'appuyant sur des faits jusque-là inconnus, tels que les conditions exceptionnelles d'agitation violente et prolongée, qui sont indispensables pour déterminer l'absorption, c'est-à-dire la combinaison du gaz oléfiant pur avec l'acide sulfurique ; cet acide absorbant au contraire presque immédiatement la vapeur d'éther. Cette première combinaison étant réalisée dans des conditions certaines, j'ai fait l'expérience décisive, c'est-à-dire que j'ai démontré expérimentalement la régénération de l'alcool au moyen du gaz oléfiant pur et j'ai établi que le corps obtenu par moi avait les mêmes propriétés physiques et chimiques que l'alcool ordinaire, qu'il formait les mêmes éthers, ainsi que le même aldéhyde, etc.

Je l'ai confirmée d'une façon plus nette encore par la synthèse directe des combinaisons du gaz oléfiant avec les hydracides, c'est-à-dire des éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, avec leurs propriétés connues, et j'en ai tiré une méthode générale de synthèse d'alcools dérivés de tous les carbures de la même série.

Enfin, la synthèse directe de l'acétylène par les éléments, carbone et hydrogène, puis la synthèse du gaz oléfiant par l'acétylène m'ont permis de réaliser expérimentalement la synthèse totale de l'alcool par les éléments, objet fondamental de toute cette recherche.

Toutes ces réactions sont devenues aujourd'hui simples et évidentes ; elles ne l'étaient, ni en théorie, ni en pratique, à l'époque où elles ont été réalisées expérimentalement.

(1) Lieb. Ann. Ch., t. 9, p. 8.

N° 77. — Sur l'acide glycérophosphorique;
par MM. J. CAVALIER et POUGET.

On sait, depuis Pelouze, que les glycérophosphates alcalinoterreux sont moins solubles à chaud qu'à froid et précipitent par ébullition de leur solution saturée, se comportant ainsi comme tous les sels alcalinoterreux des différents monoéthers phosphoriques.

Nous avons mesuré la solubilité dans l'eau à différentes températures du *glycérophosphate de calcium*.

La détermination de la quantité de matière contenue dans un poids donné de solution se fait rapidement en rendant la liqueur acide au méthylorange et mesurant ensuite le volume d'une solution alcaline titrée nécessaire pour passer de la neutralité au méthylorange à la neutralité à la phtaléine. Vis-à-vis de ces deux réactifs colorés, en effet, l'acide glycérophosphorique se comporte comme l'acide phosphorique (1) et comme tous les monoéthers phosphoriques.

Les résultats exprimés en sel anhydre sont les suivants :

		Glycérophosphate de calcium anhydre
100 gr. de dissolution renferment à	16°.....	7,9 ^{gr}
	36.....	4,4
	51.....	2,3
	77.....	1,3
	86.....	1,25
	100.....	1,15

Par conséquent, une solution saturée à froid laisse déposer à l'ébullition la plus grande partie de son sel et n'en conserve que le huitième.

Le précipité est cristallin quand il se forme lentement dans une solution pas trop concentrée. Il se filtre, se lave bien, et il est complètement soluble dans l'eau. Ce sel en solution est d'une stabilité comparable à celle des éthyl- et méthylphosphates : une dissolution saturée à chaud présente à peine un léger louche après avoir été maintenue trois heures à 95°.

Ces dernières observations confirment celles de MM. Adrian et Trillat (2), qui ont alors proposé d'isoler et de purifier le glycéro-

(1) IMBERT et ASTRUC, *Comptes rendus*, t. 125, p. 1039; 1897.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 264; 1898.

de calcium en chauffant sa dissolution. Ce procédé de on nous paraît préférable à la précipitation par l'alcool. Les précédents montrent qu'il suffit de chauffer à 60-70°; rien de grand'chose en poussant jusqu'à l'ébullition.

Glycérophosphate de baryum se comporte d'une façon sensiblement différente : ses dissolutions sont plus facilement décomposées par la chaleur. Une liqueur maintenue plusieurs jours à température ambiante en présence d'un excès de matière en 4,5 0/0; à l'ébullition, il en reste environ 3 0/0. La précipitation par la chaleur est donc peu abondante et donne un produit très décomposé; elle ne paraît pas avantageuse pour la purification du sel de baryum; il est préférable de le séparer par l'alcool.

Titration d'un mélange d'acides phosphorique et glycérophosphorique. — La méthode donnée par l'un de nous (1) pour le titrage des éthers phosphoriques acides en présence d'acide phosphorique est applicable à l'acide glycérophosphorique. On titrait le mélange de la baryte jusqu'au virage au méthylorange puis à la phthaléine à chaud. On sépare ensuite le phosphatyle cristallisé insoluble; la dilution doit être suffisante pour maintenir dissous à chaud le glycérophosphate de

ces réactions sont un peu moins nets qu'avec les éthers éthyloxy-méthyliques, et le précipité de phosphate dibarytique est difficile à laver.

Décomposition de l'acide glycérophosphorique par la température de 88°. — Une solution 1/10 normale, mise à 88°, a été analysée par la méthode précédente au bout de t exprimé en heures; on calcule le rapport x de l'acide décomposé à l'acide total employé.

Les résultats sont les suivants :

t .	x .	$-\frac{\log x}{t}$.
^{h. m.} 100,7	0,585	0,0023
150,5	0,460	0,0024
184,8	0,323	0,0027
255,5	0,195	0,0028
262,0	0,207	0,0026

la réaction qui se fait en présence d'une grande quantité d'eau

est unimoléculaire. Si, alors, la quantité de matière qui se décompose pendant un temps donné est proportionnelle à la concentration, la réaction doit être représentée par une exponentielle

$$x = e^{-kt},$$

et la quantité

$$k = - \frac{\log x}{t} \cdot \frac{1}{\log e},$$

doit être une constante.

Les chiffres de la dernière colonne montrent qu'il en est à peu près ainsi. En prenant 0,0025 comme valeur moyenne, on trouve pour la vitesse de décomposition

$$k = 0,0058.$$

C'est la quantité d'acide décomposée en une heure, à la température de 88°, dans une solution aqueuse 1/10 normale, renfermant au début une molécule.

Cette vitesse augmente rapidement avec la température.

Comparons avec les chiffres obtenus pour d'autres éthers phosphoriques dans les mêmes conditions de température et de concentration (1) :

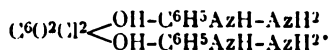
Acide monométhylphosphorique $\text{PO}^4(\text{CH}_3)_2$	0,0056
— monoéthylphosphorique $\text{PO}^4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0,0032
— monoallylphosphorique $\text{PO}^4(\text{C}_3\text{H}_5)_2$	0,0055

L'acide glycérophosphorique a donc une stabilité plus faible que celle du composé éthylique, mais sensiblement égale à celle des éthers méthylque et allylique.

(Travail fait au laboratoire de l'Université de Rennes.)

N° 78. — Action des hydrazines sur les acides chloranilique et bromanilique; par M. A. DESCOMPS.

Dans une note adressée à l'Académie des sciences (2), j'ai signalé la préparation d'un composé qui prend naissance quand on traite une molécule d'acide chloranilique en solution dans l'alcool à 80°, par 2 molécules de phénylhydrazine. Ce corps en cristaux d'un brun violet intense est représenté par la formule



(1) J. CAVALIER, *Thèse de Paris*, 1893, p. 99; *Comptes rendus*, t. 127, p. 114.

(2) *Comptes rendus*, 31 octobre 1898.

Plus tard, dans une communication à la Société chimique (1), nous avons, M. Imbert et moi, indiqué qu'en opérant dans l'alcool solu, on obtenait un précipité gris constitué par de petites aiguilles qui, examinées au microscope, paraissent incolores. Ce dernier dérivé a la même composition que le précédent et se transforme en celui-ci avec la plus grande facilité quand on le met en contact d'alcool à 90°.

Continuant ces recherches, j'ai fait agir dans les mêmes conditions phénylhydrazine sur l'acide bromanilique ; 3^{er}, 34 (1 mol.) d'acide bromanilique ont été dissous dans 150 cc. d'alcool absolu, et versés sur 2^{er}, 16 (2 mol.) de phénylhydrazine, dissous dans 20 cc. du même alcool. Il s'est aussitôt formé un précipité rouge clair volumineux. Le précipité a été rapidement lavé avec de l'alcool absolu et desché dans le vide. Il a donné à l'analyse : Br, 30,80 ; Az, 11,070/0 ;

ors que la théorie pour la formule $C^6O^3Br^2 \begin{matrix} OH-C^6H^5AzH-AzH^2 \\ OH-C^6H^5AzH-AzH^2 \end{matrix}$ exige : Br, 31,12 ; Az, 10,89 0/0.

Ce composé, que nous désignerons par la lettre α , est susceptible, comme le dérivé α de l'acide chloranilique, de se transformer, sous influence de l'alcool à 90°, en un dérivé isomère β cristallisé en fines aiguilles d'un brun violet intense ; mais la transformation, qui était totale avec le dérivé de l'acide chloranilique, est ici seulement partielle. Pour préparer ce nouveau composé β j'ai opéré de la façon suivante : 3^{er}, 35 (1 mol.) d'acide bromanilique ont été dissous dans 100 cc. d'alcool à 90° et versés sur 2^{er}, 16 de phénylhydrazine préalablement dissous dans quelques centimètres cubes du même alcool. Tout d'abord, il s'est formé un précipité rouge clair qui n'est autre que le dérivé α en belles aiguilles. Puis, au bout de quelques heures, la majeure partie de ces aiguilles s'est transformée en un produit un violet foncé constitué par des cristaux anisotropes, fort nets, beaucoup plus volumineux que les précédents. Au microscope, ils paraissent fortement colorés en jaune brun.

La transformation n'étant pas totale, même au bout de plusieurs jours, j'ai effectué la séparation de ces deux isomères, grâce à leur différence de densité, par agitation dans l'alcool et par décantation. Le corps, ainsi isolé, donne à l'analyse les mêmes résultats que le dérivé α .

L'hydrazine de Curtius donne-t-elle naissance aux mêmes dérivés isomères ? et les proportions moléculaires dans lesquelles elle réagira sur ces acides chloranilique et bromanilique seront-elles les mêmes ?

C'est ce que j'ai essayé dans une seconde série d'expériences, et j'ai constaté que l'hydrate d'hydrazine ne donne, quelles que soient les conditions dans lesquelles on se place, alcool absolu ou alcool hydraté, qu'un seul composé très bien cristallisé et d'un beau rouge brique. Le corps obtenu avec l'acide bromanilique et l'hydrazine a donné à l'analyse : Az, 15,69 0/0, alors que la théorie prévoit pour la formule $C^6Br^2O^2 \begin{matrix} \text{OH-Az}^2H^4 \\ \text{OH-Az}^2H^4 \end{matrix}$; Az, 15,46 0/0.

La même réaction a lieu avec l'hydrate d'hydrazine et l'acide chloranilique.

(Travail fait au laboratoire des recherches chimiques de l'École supérieure de pharmacie de Montpellier.)

N° 79. — Sur la présence de l'estragol dans l'essence de cerfeuil ; par MM. Eug. CHARABOT et L. PILLET.

Laurent (*Revue scientifique*, t. 10, p. 6) avait reconnu, dans l'essence d'estragon, la présence d'un isomère liquide de l'anéthol. Plus tard, en 1889, M. Eykman (*D. ch. G.*, t. 22, p. 2739), découvrait dans l'essence de feuilles de bétel un phénol le chavicol, dont l'éther méthylique se transforme en son isomère propénylique l'anéthol lorsqu'on le chauffe avec la potasse alcoolique. En 1892 la présence de ce composé fut annoncée au laboratoire de MM. Schimmel et C^{ie} (*Bulletin semestriel*, avril 1892, p. 17 et 40) dans les essences d'estragon et d'écorce d'anis de Madagascar. L'année suivante, M. Grimaux (*C. R.*, t. 117, p. 1189) reprit l'étude de l'essence d'estragon et n'y rencontra pas d'anéthol, mais uniquement son isomère liquide auquel il donna le nom d'estragol et dont il fixa le vrai point d'ébullition.

Depuis, ce même composé a été signalé : dans l'essence de *Persea gratissima* (Schimmel et C^{ie}, *Bulletin semestriel*, octobre 1894, p. 71), dans l'essence de *Myrcia acris* (Power et Kleber, *Pharm. Rundschau*, t. 13, p. 13), en faible proportion dans les essences d'anis et de badiane [Hell et Gaerttner, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 34, p. 424], en quantité assez appréciable dans l'essence de basilic indigène (Dupont et Guerlain, *C. R.*, t. 124, p. 309) et dans les essences de basilic d'Allemagne et de basilic de la Réunion [Bertram et Walbaum, *Arch. der Pharm.* (3), t. 235, p. 176].

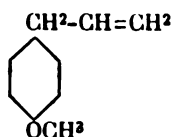
Nous-mêmes avons eu l'occasion d'étudier une essence renfermant des proportions notables d'estragol.

En distillant avec la vapeur d'eau 36 kil. de semences fraîches de cerfeuil (*Chærophyllum sativum*, famille des Umbellifères)

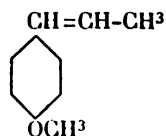
les au mois de juin dernier dans les environs de Paris, nous recueilli 4^{re}, 25 d'essence se présentant sous la forme d'une jaune-clair et dont l'odeur un peu anisée, rappelait celle de l'ice d'estragon.

bout d'un certain temps, quelques rares cristaux se sont à la surface du liquide. La masse cristalline n'a pas augmenté en mettant l'essence à une réfrigération énergique, ce qui a bien prouvé que les cristaux ne sont pas constitués par de l'alcool, mais par une paraffine analogue à celles qui ont été obtenues dans un certain nombre d'huiles essentielles.

Présumant alors la présence de l'estragol (para-méthoxyallylbenzène)



avons songé à le transformer en son isomère propénylique, l'alcool (para-méthoxypropénylbenzène)



à identifier par son point de fusion et ses dérivés d'oxydation.

Pour cela nous avons chauffé l'essence avec quatre fois son volume de solution alcoolique de potasse concentrée, pendant quelques heures, au bain-marie, suivant les indications de M. Grimaux. Le produit de la réaction a été versé dans l'eau, une huile s'est élevée que nous avons extraite au moyen de l'éther. Le résidu après évaporation du dissolvant était épais et possédait nettement l'odeur de l'anis. Soumis à l'action d'un mélange réfrigérant, il a rapidement pris en masse sans même qu'il ait été nécessaire d'augmenter la cristallisation.

Le produit solide, comprimé entre des doubles de papier filtre et mis à la cristallisation dans l'éther de pétrole, fondait vers 22°. Il nous a été impossible d'élever jusqu'à 22°,5 le point de fusion de l'anéthol formé; il eût fallu pour cela soumettre notre produit à une compression énergique, ce que nous ne pouvions faire étant donnée la faible quantité de matière dont nous dis-

posions et que nous tenions à conserver pour en effectuer l'oxydation.

L'identification de l'anéthol a été complétée en transformant comparativement, de l'anéthol pur d'une part, notre produit d'autre part, en aldéhyde anisique,



par oxydation dans les conditions indiquées par M. Staedeler.

Il résulte de ces observations que l'estragol est le constituant principal de l'essence de cerfeuil.

Cette constatation ne nous semble pas sans intérêt, puisqu'elle permet de prolonger d'un terme la série des huiles essentielles renfermant des phénols ou des éthers phénoliques à chaîne latérale allylique : on sait que les composés possédant un groupement allylique



se rencontrent plus fréquemment à l'état naturel, dans les essences que leurs isomères à chaîne propénylique



On ne connaît, en effet, jusqu'à présent que l'anéthol (iso-estragol) et probablement l'asarone comme représentants naturels de ces derniers corps, tandis que les dérivés allyliques existant dans les essences sont assez nombreux : chavicol, estragol, eugénol, méthyleugénol, éthyleugénol, bételphénol, safron, apiol, anéthol.

N° 80. — Combinaison de l'aldéhyde formique avec le menthol et le bornéol; par M. André BROCHET.

L'aldéhyde formique se combine aisément avec les alcools en présence des acides sulfurique ou chlorhydrique pour donner des formals.

Cette réaction qui s'effectue très bien avec les alcools de la série grasse et certains phénols a été étendue aux glycols récemment par M. Verley [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 24, p. 231], qui a fait agir le formaldéhyde sur le phénylglycol en présence d'acide sulfurique

J'ai obtenu, il y a un certain temps déjà, la combinaison de l'aldéhyde formique avec certains alcools de la série térébénique, notamment le menthol et le bornéol.

Les formals obtenus sont de la forme générale $\text{CH}^2(\text{OR})^2$.

Le *formal dimentholique* $\text{CH}^2(\text{OC}^{10}\text{H}^{19})^2$ est un corps solide, blanc, d'une odeur spéciale, peu agréable et ne rappelant nullement celle du menthol. Insoluble dans l'eau, il est, au contraire, excessivement soluble dans l'éther et le benzène. L'alcool froid le dissout excessivement peu, par contre il est miscible avec l'alcool chaud. Il cristallise par refroidissement des solutions alcooliques moyennement concentrées en longues aiguilles fines et soyeuses, se feutrant très facilement.

Le point de fusion de ce corps est $56^{\circ},5$. Il distille à 337° sous la pression ordinaire en se décomposant d'une façon insignifiante. Il distille très bien sous pression réduite, sans décomposition.

Analyse. — Théorie : C, 77.8; H, 12.3; O, 9.9 — trouvé : C, 77.5; H, 12.2.

Le *formal dibornéolique* $\text{CH}^2(\text{OC}^{10}\text{H}^{17})^2$ est un corps solide blanc, dont l'odeur rappelle celle du bornéol, peut-être par suite de traces de ce composé que renfermait l'échantillon obtenu. Cependant cette odeur est vraisemblablement propre au formal dibornéolique lui-même, étant donné que, comme le précédent, il a été fait en employant un grand excès d'aldéhyde formique; d'autre part l'odeur, n'a pas été sensiblement modifiée par une série de cristallisations et de distillations successives.

Très soluble dans l'éther et le benzène, ce formal cristallise de l'alcool en lamelles nacrées. Il est fusible à 166° et distille sans décomposition à $344-345^{\circ}$.

Analyse. — Théorie : C, 78.75; H, 11.25; O, 10.0 — trouvé : 78.6; H, 11.24.

Wurtz avait fait remarquer la résistance des acétals à l'action de l'eau et des alcalis. J'ai pu vérifier ce fait pour les composés du type acétal dérivant des aldéhydes α -chloropropionique et α -chlorisobutyrique. Cependant la régénération de l'aldéhyde et de l'alcool par l'action de l'eau et des alcalis sur les différents formals a été signalée à plusieurs reprises. Je n'ai pu constater cette décomposition dans les produits que j'ai préparés. En les chauffant avec de la soude concentrée en présence de résorcine, il n'y a pas coloration rouge et, par conséquent pas formation d'aldéhyde formique même à l'état de traces.

L'eau et la soude à 15 0,0 n'ont également aucune action en tube scellé à 150° .

N° 81. — Sur l'hématine du sang et ses variétés suivant les espèces animales; par MM. CAZENEUVE et P. BRETEAU.

La variété des hémoglobines chez les différentes espèces animales, confirmées aussi bien par l'analyse élémentaire que par les formes cristallines, nous a donné à penser que le pigment ferrugineux ou hématine, copule importante de l'hémoglobine, devait être différent lui-même suivant l'animal envisagé.

Nous sommes même surpris que l'attention des chimistes n'ait jamais porté sur ce côté de la question. Il est vrai que la préparation de l'hématine pure a toujours constitué un obstacle à l'étude minutieuse de cette substance, en raison de sa longueur et de ses faibles rendements.

Nous nous sommes arrêtés à la méthode suivante déjà esquissée par l'un de nous, il y a quelques années (1), laquelle a l'avantage d'être rapide et de donner un produit chimiquement pur, comme le prouvent la constance des chiffres de l'analyse élémentaire portant sur l'hématine provenant de plusieurs préparations, avec un sang de même origine animale, et ensuite la concordance de nos chiffres pour l'hématine de bœuf avec ceux d'Hoppe-Seyler et ceux de l'un de nous, publiés il y a quelques années (2).

Préparation. — Le sang défibriné est chauffé à l'ébullition avec son poids de sulfate de soude non effleuré. Le coagulum recueilli est essoré légèrement en évitant de le dessécher. La masse humide encore chaude est épuisée par agitation dans un mortier avec de l'alcool à 93°, contenant 10 gr. par litre d'acide oxalique. Il faut traiter le coagulum par l'alcool acide, par petites portions, et jeter sur un filtre.

Deux litres d'alcool sont nécessaires pour épuiser le coagulum provenant d'un litre de sang. Le coagulum est complètement décoloré. On recueille une teinture alcoolique rouge brun très foncé.

Il faut éviter de laisser macérer de longues heures le coagulum dans l'alcool acide. L'hématine pourrait se précipiter partiellement dans ce contact des matières albuminoïdes et autres principes avec la teinture concentrée.

Les teintures alcooliques réunies et filtrées sont additionnées goutte à goutte d'ammoniaque concentrée en agitant continuelle-

(1) *Dict. de Wurtz*, 1^{er} suppl., p. 905 (expériences inédites de P. Cazeneuve).

(2) *Dict. de Wurtz*, 1^{er} suppl. (*loc. cit.*).

quelques gouttes d'ammoniaque suffisent, bien que la quantité varie suivant les sangs. La teinture se trouble par la précipitation de l'hématine. Il faut que le milieu reste en excès d'alcali, redissoudrait l'hématine. Si on avait atteint la saturation de l'acide oxalique, il faudrait faire intervenir un peu d'acide acétique pour rétablir la légère acidité du

matière précipitée est gélatineuse comme l'hydrate de peroxyde de fer. Au-dessus de 40° son état moléculaire se modifie : on obtient un précipité très fin, de couleur brune.

On recueille l'hématine sur un filtre en papier Berzélius (1). Le liquide qui passe conserve une teinte jaune madère. On refroidit.

On dissout ensuite l'hématine dans l'eau ammoniacale à 5 0/0, reprécipite par l'acide acétique. L'hématine recueillie est dans l'eau distillée froide, à l'alcool à 93° et l'éther froid.

Les lavages à l'eau bouillante l'altèrent profondément, comme nous le prouverons dans une note spéciale.

On obtient un rendement de 1 gr. environ d'hématine par litre

de sang. Les lavants employés dans le lavage sont plus ou moins teintés d'une variété animale qui a fourni le sang, ce qui indique une faible solubilité même à froid.

Les solutions neutres au papier de tournesol donnent au spectroscope les deux bandes indiquées pour les solutions alcalines.

L'hématine doit être en somme envisagée comme insoluble dans les dissolvants neutres. La trace en solution que nous signalons, on ne constate qu'avec de l'hématine récemment précipitée, on peut modifier cette conclusion (2).

L'hématine séchée à la température ordinaire, puis portée brusquement à 135°, ce qui ne l'altère nullement, donne des chiffres constants à l'analyse.

Position. — Les chimistes ont tellement disputé sur la composition de l'hématine qu'il nous paraît utile de consigner minu-

Le précipité est si fin que la plupart des papiers ne retiennent pas l'hématine. La filtration sous pression est inutilisable.

Il ne rappelle pas, bien entendu, les autres réactions déjà connues de l'hématine.

tieusement tous nos résultats d'analyses qui ont porté jus-
présent sur les sangs de bœuf, de cheval et de mouton.

1° *Hématine de bœuf.*

a) Carbone et hydrogène.

Matière.....	0,2109 ^{gr}
CO ²	0,5005
H ² O.....	0,100
Soit 0/0 C.....	64.68
— H.....	5.33

b) Azote.

Matière.....	0,1906 ^{gr}
Azote.....	15 ^{cc} (P. 760 ^{mm} , 6; T. 18°5)
Soit 0/0 Az.....	9.02

c) Fer.

Matière.....	0,4165 ^{gr}
Fe ² O ³	0,0525
Soit 0/0 Fe.....	8.81

2° *Hématine de cheval.*

a) Carbone et hydrogène.

	I.	II.
Matière.....	0,1915 ^{gr}	0,1756 ^{gr}
CO ²	0,451	0,415
H ² O.....	0,0905	0,086
Soit 0/0 C.....	64.26	64.48
— H.....	5.29	5.48

b) Azote.

	I.	II.
Matière.....	0,2157 ^{gr}	0,179 ^{gr}
I. Azote.....	19 ^{cc} , 6 (P. 736 ^{mm} , 8; T. 17°, 5)	
II. Azote.....	16 ^{cc} , 15 (P. 736 ^{mm} , 8; T. 17°, 5)	
	I.	II.
Soit 0/0 Az.....	10.14	10.08

c) Fer.

Matière.....	0,4135 ^{gr}
Fe ² O ³	0,0554
Soit 0/0 Fe.....	9.38

3° *Hématine de mouton.*

a) Carbone et hydrogène.

	I.	II.
Matière.....	^{gr} 0,2449	^{gr} 0,2535
CO ²	0,576	0,5975
H ² O.....	0,116	0,121
Soit 0/0 C.....	64.17	64.31
— H.....	5.30	5.34

b) Azote.

	I.	II.
Matière.....	^{gr} 0,2403	^{gr} 0,2305
I. Azote.....	19 ^{cc} , 8 (P. 739 ^{mm} , 8; T. 15°)	
II. Azote.....	19 ^{cc} , 5 (P. 737 ^{mm} , 5; T. 17°)	

	I.	II.
Soit 0/0 Az.....	9.35	9.47

c) Fer.

Matière.....	^{gr} 0,6143
Fe ² O ³	0,0934
Soit 0/0 Fe.....	10.65

En résumé, nos analyses nous conduisent aux résultats *moyens* suivants :

	Bœuf.	Cheval.	Mouton.
C.....	64.68	64.37	64.24
H ..	5.33	5.38	5.32
Az.....	9.02	10.11	9.41
Fe.....	8.81	9.38	10.65
O.....	12.61	10.76	10.38
	100.00	100.00	100.00

Rappelons les analyses publiées il y a quelques années par Hoppe-Seyler, par l'un de nous et par Nencki et Sieber :

	Hoppe-Seyler.	Cazeneuve.	Nencki et Sieber.
C.....	64.30	64.18	64.86
H.....	5.50	5.67	5.40
Az.....	9.20	9.03	9.46
Fe.....	8.83	8.74	9.46
O.....	12.17	12.38	10.82
	100.00	100.00	100.00

Hoppe-Seyler et Cazeneuve ont opéré avec le sang de bœuf.

La concordance de leurs analyses avec les nôtres pour le sang de bœuf est frappante.

Nous en tirons cette conclusion logique que le procédé de préparation d'Hoppe-Seyler, puis le premier procédé adopté par l'un de nous, et celui enfin plus rapide que nous adoptons, sont tous également bons et aboutissent à l'obtention d'un corps pur et inaltéré.

La formule $C^{68}H^{70}Az^8Fe^2O^{10}$ proposée par Hoppe-Seyler et Caze-neuve est-elle la bonne pour le sang de bœuf? Nos analyses la confirment.

Dans tous les cas, nous reviendrons dans un prochain travail, sur cette question de formule lorsque nous aurons analysé les hém-tines de provenances diverses.

Pour l'instant, un fait d'expérience est à retenir, c'est que l'azote et le fer sont dans les sangs de bœuf, de cheval et de mouton dans des proportions différentes et, de plus, que le rapport de l'azote au fer varie. Nous avons trouvé en effet :

$$\frac{Az}{Fe} = 4,1 \text{ pour le sang de bœuf.}$$

$$\frac{Az}{Fe} = 4,3 \text{ pour le sang de cheval.}$$

$$\frac{Az}{Fe} = 3,5 \text{ pour le sang de mouton.}$$

Cloetta avait avancé que dans l'hématine un atome de fer est lié à trois atomes d'azote (1). D'après Kuster (2), le molécule d'hématine renferme quatre atomes d'azote pour un atome de fer. C'est aussi l'opinion de Bialobrzewski (3).

Pour le sang de bœuf du moins ces derniers chimistes sont dans le vrai.

Les divergences d'appréciation des auteurs tiennent sans doute à ce qu'ils considèrent des sangs différents, sans compter que les méthodes d'obtention souvent vicieuses leur ont donné des hém-tines altérées.

Rappelons en terminant qu'Hoppe-Seyler préparait son hématine en coagulant le sang par l'alcool, en épuisant le coagulum par l'alcool acidifié par l'acide sulfurique, en faisant passer l'ématine à l'état de chlorhydrate par l'intervention du chlorure de sodium,

(1) *Arch. f. exper. path. et phys.*, t. 36, p. 349-360.

(2) *Berichte*, t. 29, p. 821-824.

(3) *Berichte*, t. 29, p. 2842-2851.

puis en décomposant ce chlorhydrate par la potasse avec précipitation subséquente par l'acide sulfurique faible.

M. Cazeneuve dans sa première méthode, coagulait le sang par un mélange d'alcool et d'éther, épuisait le coagulum par une solution éthéro-alcoolique d'acide oxalique et précipitait par de l'éther chargé de gaz ammoniac.

Toutes ces méthodes aboutissent donc au même résultat. Celle que nous préconisons a l'avantage d'être rapide, d'être peu coûteuse si on l'exécute sur de grandes masses de sang et enfin d'épuiser complètement le coagulum sanguin et de donner le rendement intégral.

Nencki et Sieber ont donné une autre méthode d'extraction qui est loin d'être simple et rapide : le sang défibriné est mélangé à de l'eau salée et abandonné dans des vases plats pendant 24 à 48 heures. Le dépôt des globules rouges est additionné de deux fois son volume d'alcool à 90 0/0 jusqu'à formation d'un coagulum épais qu'on filtre après 24 heures et qu'on laisse sécher en couches sur du papier buvard. Le produit est broyé avec le papier. La poudre est bouillie par portions de 400 gr. avec 1,600 cc. d'alcool amylique. On ajoute à la liqueur bouillante 25 cc. d'acide chlorhydrique (densité = 1,12). Après dix minutes d'ébullition, on filtre chaud ; par refroidissement l'hémine cristallise. Cette hémine est lavée à l'éther, à l'alcool, à l'eau, puis à l'alcool absolu ; enfin elle est décomposée par une lessive étendue de soude. De cette solution sodique on précipite l'hématine par l'acide chlorhydrique.

C'est ce produit ainsi obtenu qui a donné à MM. Nencki et Sieber les chiffres d'analyses publiés plus haut. Ajoutons que ces chimistes prétendent que l'hémine des sangs de bœuf, de cheval, de porc et d'homme est un même produit.

Nous ne nous arrêtons pas d'avantage à ce travail, la méthode suivie par MM. Nencki et Sieber altérant probablement l'hématine.

Dans une note spéciale nous montrerons l'action décomposante de l'eau bouillante sur notre hématine, sans qu'il puisse y avoir le moindre doute à cet égard.

On peut se demander si l'ébullition avec l'alcool amylique additionné d'acide chlorhydrique concentré n'altère pas également le produit.

D'après Nencki et Sieber, le chlorhydrate d'hématine, qu'ils ont obtenu, serait le chlorhydrate de l'anhydride de l'hématine, à laquelle d'ailleurs il prête une formule différente de celle d'Hoppe-Seyler. Au lieu de se demander si l'hématine qu'ils ont préparée

n'est pas un produit de transformation et de modification du véritable chlorhydrate ou véritable hémine, et si leur hématine dérivée n'est pas en définitive un produit d'altération, ils préfèrent contester les résultats de leurs devanciers.

Nous croyons, au contraire, qu'ils font erreur et que pour l'hématine de bœuf en particulier, les chiffres donnés par Hoppe-Seyler, ceux donnés par Cazeneuve et enfin les nôtres, suite de nouvelles expériences, ne peuvent être contestés en raison de leur concordance.

De plus, la variété des hématines, suivant l'espèce animale, nous paraît incontestablement établie pour les sangs de bœuf, de cheval et de mouton. Nous poursuivons cette étude comparative dans la série animale.

Arrivés aux termes de nos analyses, nous tenterons alors de les traduire par des formules, et nous verrons s'il est possible de faire des rapprochements intéressants.

N° 82. — Études sur l'huile de cade (suite); par MM. CATHELINEAU et HAUSSER.

Dans une note (1) parue récemment au *Bulletin de la Société chimique*, nous avons décrit une méthode qui nous a servi à séparer l'huile de cade en une série de composants. Nous avons tout d'abord examiné la partie extraite à l'alcool amylique; nous répétons brièvement ici ce qu'il faut entendre par cette fraction.

Au moyen d'une solution sodique à 5 0/0, nous séparons d'abord l'huile de cade en deux classes de corps, ceux solubles dans la soude et ceux insolubles. Les produits solubles dans la soude étendue sont extraits partiellement de leur solution par l'éther de pétrole, en premier lieu, et par l'alcool amylique ensuite. La fraction enlevée par l'alcool amylique est constituée par une substance d'une consistance molle et résineuse quand elle a été débarrassée du dissolvant par distillation et évaporation, comme nous l'avons indiqué. Cette substance peut être séparée par l'eau en deux parties, l'une soluble et l'autre insoluble. A cet effet, on la traite dans une capsule par environ dix fois son poids d'eau chaude. On décante alors la solution dans une éprouvette dans laquelle on la laisse refroidir. Elle se débarrasse d'une certaine quantité de produits qui seront réunis à ceux restés au fond de la capsule. On aura ainsi, d'une part, les produits A, insolubles, et, d'autre part, une solu-

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 577.

tion B. Les produits A représentent, selon les huiles que nous avons examinées, $1/3$ à $1/6$ de la fraction amylique.

A. — La partie insoluble dans l'eau constitue une substance dont les caractères sont les suivants :

Caractères physiques. — Elle est d'apparence résineuse et sèche. Sous l'influence de la chaleur elle prend une consistance pâteuse, semi-liquide. Dans l'eau chaude, elle fond sans se dissoudre et elle gagne le fond du verre.

L'alcool en excès la dissout intégralement, surtout à chaud. Le chloroforme et l'alcool amylique en sont des solvants complets et rapides, tandis que l'éther ne la dissout qu'incomplètement. La soude étendue n'a aucune action dissolvante, ni à froid, ni à chaud.

L'acide acétique concentré la dissout facilement, mais l'eau la précipite de la dissolution.

Caractères chimiques. — Cette résine réduit, à chaud, le nitrate d'argent ammoniacal. Elle n'a aucune action sur la liqueur de Fehling.

L'acétate neutre de plomb la précipite de sa solution alcoolique. Par la fusion avec de la potasse, elle est dédoublée en une partie résineuse insoluble dans l'eau et en une partie alcaline soluble. En acidifiant cette solution, elle donne un précipité semi-liquide. Le liquide, débarrassé de ce précipité, donne les réactions de la résorcine et du pyrogallol, qu'on peut extraire à l'éther. Ces produits ne sont formés qu'en petites quantités, à peine appréciables.

B. — Cette solution a une réaction faiblement alcaline. Elle renferme les combinaisons sodiques de corps organiques qu'on peut précipiter par des acides minéraux ou organiques. Le précipité ainsi obtenu a les propriétés suivantes :

Caractères physiques. — C'est un corps de consistance molle, à la température ordinaire, semi-liquide, très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, l'éther et l'éther de pétrole. Sa densité est plus grande que celle de l'eau.

Quand on essaie de le distiller à la pression atmosphérique, il donne lieu à un dégagement gazeux et charbonne. Soumis à la distillation à la vapeur d'eau, il n'est pas entraîné d'une façon appréciable.

La distillation dans le vide permet néanmoins de scinder ce corps en deux parties. Cette opération est très délicate parce qu'elle entraîne la décomposition du produit. Voilà comment nous avons opéré : environ 50 gr. de produit sont introduits dans une cornue tubulée de 150 cc. Le vide est fait dans la cornue et son contenu est chauffé à feu nu. Il se produit un boursoufflement de la masse

en même temps qu'il y a un dégagement de vapeur d'eau. Pour éviter que toute la matière ne passe, on réglera d'une main la chauffe de la cornue, de l'autre on la remuera de façon à agiter son contenu. On peut ainsi obtenir une séparation : d'une part, il restera une résine et, d'autre part, on recueillera de l'eau et un liquide phénolique. Ce dernier passe à la pression ordinaire entre 215° et 250° et possède l'arôme de la créosote. Il formera l'objet d'une étude spéciale.

Cette séparation nous permet de conclure que la fraction de l'huile de Cade, que nous désignons par extrait amylique, est en majeure partie composée d'*éthers phénoliques de corps résineux* qui peuvent être dédoublés par la chaleur.

Caractères chimiques. — Ce produit se modifie à l'air par l'absorption de l'oxygène. Il est nécessaire de le conserver sous l'eau afin d'éviter une transformation et une résinification rapide.

Quand on traite ce corps par une petite quantité d'acide sulfurique au bain-marie, il se transforme rapidement en une résine.

Il réduit, à chaud, la solution de nitrate d'argent ammoniacal avec formation d'un miroir métallique sur les parois du tube à essai. La liqueur de Fehling est sans action sur lui.

L'acétate neutre de plomb le précipite de ses solutions alcooliques.

Il se redissout facilement et complètement dans une solution légèrement alcaline, si, toutefois, il n'est pas altéré par l'air.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

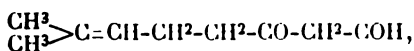
Nouvelles recherches relatives à l'action de l'acide sulfurique sur l'acétylène; BERTHELOT (C. R., t. 128, p. 339; 6.2.99).

— L'acétylène et l'ac. sulfurique ordinaire fournissent par leur union une très petite quantité d'un acide sulfonique dont le sel de potassium est incristallisable et soluble dans l'alcool aqueux. Celui-ci, chauffé avec KOH à 250°, puis décomposé par SO^4H^2 , donne à la distillation un liquide aqueux à odeur de phénol. Ce liquide ne cède à l'éther que très peu de matière, laquelle, oxydée par AzO^4H et additionnée d'acétate de potassium, laisse déposer quelques cristaux microscopiques de picrate. On obtient également des traces de ces composés en traitant par l'ac. sulfurique fumant l'aldéhyde ordi-

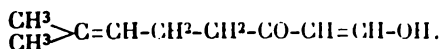
aire et le paralaldéhyde. — L'hydrate d'acétylène, observé autrefois par l'auteur, a été de nouveau étudié par lui. SO^4H^2 ordinaire, saturé d'acétylène à froid, abandonné à lui-même, puis étendu d'eau, donne à la distillation un produit qui ne réduit pas à froid gAzO^3 ammoniacal. Ce produit est constitué surtout par de l'aldéhyde crotonique. Si on fait absorber C^2H^2 par un excès d'acide $\text{O}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$, absorption qui a lieu lentement, qu'on étende avec beaucoup d'eau et qu'on distille lentement en fractionnant, on recueille d'abord un liquide contenant une forte dose d'aldéhyde crotonique, mélangé d'un corps différent réduisant à froid rapidement le nitrate d'argent ammoniacal avec formation d'un pp. noir. Le liquide qui distille ensuite réduit AgAzO^3 ammoniacal comme le premier liquide. Le composé qui manifeste ces réactions, semblables à celles que donne l'oxyde de carbone, est un dérivé direct de l'acétylène; dihydrate ou monohydrate (alcool acétylénique ou vinyle) ou un éther mixte dérivé de ces hydrates. Si on considère la facilité avec laquelle le glycol ordinaire, soumis directement aux agents déshydratants, fournit, la plupart du temps, au lieu de son dérivé normal, l'éther glycolique, un isomère, l'aldéhyde éthylique (l'éther glycolique se change d'ailleurs en aldéhyde en dégageant $+33\text{Cal}$), on comprendra bien comment les hydrates d'acétylène proprement dits doivent se changer aisément, par un mécanisme analogue, en aldéhyde éthylique et dérivés aldéhydiques. Les expériences précédentes montrent que SO^4H^2 concentré, par son action prolongée sur l'acétylène, ne fournit guère que de l'aldéhyde crotonique, alors que cet acide étendu de 1 mol. d'eau agissant pendant un temps plus court, fournit les dérivés proprement dits de l'acétylène.

G. ANDRÉ.

Sur le méthyl-octénonal; G. LESER (*C. R.*, t. 128, p. 371; 6.2.99). — L'aldéhyde β -cétonique, récemment décrite par l'auteur (*C. R.*, t. 128, p. 108), est très stable; elle bout dans le vide ($\text{H} = 16 \text{ mm.}$) à $108-110^\circ$ sans décomposition et se prend en masse par refroidissement. L'étude des dérivés de cette alone montre qu'elle fonctionne, soit sous sa forme normale :



soit sous sa forme tautomérique, c'est-à-dire oxyméthylénique :



L'hydroxylamine, agissant sur cette alone, donne un produit ayant

l'odeur caractéristique des isoxazols, bouillant à 113-114° (H = 16 mm.). De semblables isoxazols sont peu stables. En effet, si on traite 1 mol. d'isoxazol par 1 mol. d'éthylate de sodium, il se produit une réaction violente; l'addition d'une quantité calculée d'ac. acétique sépare un liquide bouillant à 123-124° (H = 10 mm.); l'isoxazol a été isomérisé en nitrile. Celui-ci, traité par KOH alcoolique, donne une amide, la *méthylhexénamide* en cristaux fusibles à 86-86°, ayant la composition $C_7H^{13}AzO$. En prolongeant l'action de la potasse, il se dégage AzH^3 et on isole l'acide méthylhexénoïque, bouillant à 216-218°, identique à celui décrit par MM. Barbier et Leser [*Bull.* (3), t. 17, p. 748]. — Le méthylacténonal s'unit à l'aniline et donne une anilide bouillant à 210-213° (H = 20 mm.). Ce corps, soumis à l'action de SO_4H^2 , fournit une base cristallisée. — La méthylaniline réagit dans les mêmes conditions et fournit un corps bouillant à 214-216° (H = 17 mm.), dont la formation n'est explicable que si on fait intervenir la constitution tautomérique de l'alone.

G. ANDRÉ.

Remarques sur la préparation des oxyéthylamines; P. CHANCEL (*C. R.*, t. 128, p. 313; 30.1.99). — L'ammoniaque aqueuse concentrée agit, même à froid, sur la chlorhydrine du glycol. En opérant à chaud, Würtz n'avait pas obtenu de chlorhydrate de trioxyéthylamine; l'auteur, en évaporant à sec les produits de la réaction et reprenant par l'alcool absolu, trouve que ce solvant a laissé, sans le dissoudre, un mélange de AzH^4Cl et de chlorhydrate de la base tertiaire. — Les chloroplatinates des mono- et dioxyéthylamines cristallisent avec une mol. H^2O .

G. ANDRÉ.

Sur l'oxydation de quelques urées; OECHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. 128, p. 365; 6.2.99). — Les urées ont été attaquées par un mélange de chromate neutre de potassium et de SO_4H^2 . — *L'urée*. Elle dégage CO^2 avec traces d'azote. — *Sulfo-urée*, même résultat; il se forme de l'ac. sulfocyanique et ses principaux produits de décomposition: sulfate et bisulfate d'ammonium. — La *phénylsulfo-urée*, la *diphénylsulfourée*, la *méthylurée*, la *phénylurée*, la *diphénylurée*, la *benzylurée* dégagent CO^2 pur.

G. ANDRÉ.

Etudes de la chaleur latente de vaporisation de la pipéridine, de la pyridine, de l'acéto- et du capronitrile; W. LOUGUININE (*C. R.*, t. 128, p. 366; 6.2.99). — *Pipéridine*. Chaleur spécifique entre 19°,5 et 97°,5 = 0.5233. Chaleur latente de vaporisation = 88.92. — *Pyridine*. Chaleur spécifique entre 21°,5 et

107°,6 = 4315; chaleur latente de vaporisation = 101,39. — *Acétonitrile*. Chaleur spécifique entre 20°,7. et 76°,4 = 0,5408; chaleur latente de vaporisation = 170,68. — *Capronitrile*. Chaleur spécifique entre 18° et 155°,5 = 0,5417; chaleur latente de vaporisation = 88,09.

Le quotient $\frac{\text{poids moléc.} \times \text{chaleur de vaporis.}}{273 \times \text{temp. d'ébullition}}$ semble indiquer que, à l'état liquide, ces substances sont composées de molécules simples non polymérisées.

G. ANDRÉ.

La formaldoxime comme réactif pour déceler la présence de très petites quantités de cuivre; A. BACH (*C. R.*, t. 128, p. 363; 6.2.99). — Le réactif est préparé en mélangeant quantité équimoléculaire d'aldéhyde formique à 20 0/0 et de chlorhydrate d'hydroxylamine. Pour rechercher des traces de cuivre dans une solution, on traite 15 cc. de celle-ci par 1/2 cc. de la solution de formaldoxime et 1/2 cc. de potasse à 15 0/0. La présence du cuivre se traduit par une coloration violette. Une liqueur contenant 1 p. SO⁴Cu dans 10,000 p. d'eau, donne une coloration tellement intense que la lumière peut à peine passer au travers. 1 p. CuSO⁴ dans 1 million de p. d'eau donne encore une coloration nettement perceptible. Pour rechercher ainsi le cuivre en solution, il convient d'éliminer les métaux de la famille du fer. L'auteur fait ressortir ensuite l'analogie qui existe entre cette réaction et celle du biuret.

G. ANDRÉ.

Nouvelles observations sur le développement de principes aromatiques par fermentation alcoolique en présence de certaines feuilles; Georges JACQUEMIN (*C. R.*, t. 128, p. 369; 6.2.99). — L'auteur a montré antérieurement que la levure, au moyen d'une diastase qu'elle sécrète, opère le dédoublement de certains glucosides contenus dans les feuilles du pommier, du poirier, de la vigne, etc., en un produit aromatique spécial caractérisant ordinairement la saveur du fruit, et en un sucre qui fermentera avec celui du liquide faisant fonction de milieu à cette vie cellulaire. — Les feuilles de vigne des divers cépages, immergées dans des moûts de composition identique, fermentant sous l'influence de la même levure, donnent des liquides à saveurs ou bouquets différents. — Si, au lieu de feuilles, on introduit dans le moût, avant sa fermentation par une levure sélectionnée, une dose modérée d'*extrait de feuilles* préparé par diffusion et concentration dans le vide, on obtiendra un vin considérablement amélioré.

En effet, les principes aromatiques se diffuseront dans la masse vineuse, principes provenant du dédoublement de glucosides spéciaux caractéristiques de la feuille de vigne; de plus, la levure de grand cru ensemencée dans un moût de vin commun, additionné de glucosides de feuilles de cépage d'où provient initialement ce ferment sélectionné, rencontre un milieu de culture plus favorable. Le bouquet engendré dans ce cas est beaucoup plus marqué que dans le moût de vin commun non additionné d'extrait de feuilles. — L'auteur a vérifié ce fait sur un grand nombre d'hectolitres de vins divers; l'extrait de feuilles de vigne, même à la dose de 1/1000, constitue un adjuvant précieux pour la vinification par les levures pures sélectionnées.

G. ANDRÉ.

Sur la fermentation des saccharides; E. DUBOURG (*C. R.*, t. 128, p. 440; 13.2.99). — La plupart des levures alcooliques élaborent de la sucrase qu'on retrouve diffusée dans les divers liquides de culture; d'autres n'ont aucune action inversive apparente, car, si on les ensemence dans une dissolution de saccharose, elles ne se développent pas et ne provoquent pas de fermentation. L'auteur montre que la propriété non inversive de ces levures n'est pas absolue; car, ensemencées dans un liquide de culture très riche en matières azotées, elles sécrètent des diastases, peu abondantes dans les conditions ordinaires, et dont l'inversion du saccharose est alors la conséquence.

G. ANDRÉ.

Sur une fibrine cristallisée; A. MAILLARD (*C. R.*, t. 128, p. 373; 6.2.99). — L'auteur a rencontré de la fibrine en cristaux microscopiques dans le dépôt formé à la longue dans des tubes contenant du sérum antidiphthérique. Ces tubes étaient, au début, parfaitement limpides. Ce résidu cristallin est demeuré identique à lui-même après des lavages avec eau, alcool, éther, HCl et KOH étendus, NaCl à 10 0/0. C'est une substance azotée, sulfurée et phosphorée qui présente tous les caractères d'une matière albuminoïde, et particulièrement ceux des fibrines. Cette substance contient du calcium. — Cette fibrine a été trouvée dans du sérum de bœuf n'ayant subi aucune immunisation. Il faut donc en conclure que lorsqu'on sépare le sérum limpide après la coagulation du sang, il contient encore, en faible quantité, les générateurs de la fibrine; la réaction s'achevant lentement, la fibrine peut cristalliser. Si la fibrine, ce qui a été constaté dans plusieurs tubes, apparaît dès les premières semaines, elle se présente sous la forme ordinaire de *flocus amorphes*.

G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 14 AVRIL 1899.

Présidence de M. MEUNIER, vice-président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. JOUVE, 1, rue de Poissy.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

L'Histoire documentaire de l'Industrie de Mulhouse et environs au XIX^e siècle, publiée par la Société industrielle de Mulhouse ;
Les Annales de la Brasserie et de la Distillerie, de Fernbach.

M. BOUDOUARD expose les résultats qu'il a obtenus en étudiant la décomposition de l'oxyde de carbone en présence des oxydes métalliques, à la température de 650°. La quantité d'acide carbonique formé croît d'une façon régulière ; mais tandis qu'à 445°, la décomposition de l'oxyde de carbone finissait par être totale, à 650°, elle est limitée : la réaction s'arrête lorsque le mélange gazeux contient 61 0/0 de CO² et 39 0/0 de CO.

En présence de ces résultats, M. Boudouard a étudié la réaction suivante $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$, à la même température de 650°. La décomposition de l'acide carbonique n'est pas totale ; mais ce qu'il y a de particulièrement intéressant, c'est que la limite à laquelle on arrive est précisément la même que celle trouvée en étudiant la décomposition de l'oxyde de carbone.

M. Boudouard continue ses recherches à des températures supérieures.

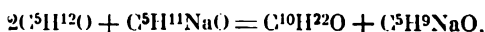
M. JOFFRE rend compte d'expériences de végétation qui font ressortir la différence d'action de l'apatite et du phosphate tricalcique sur la croissance des plantes.

Le phosphate monocalcique ayant été expérimenté en même temps, on a pu constater sa supériorité sur les autres phosphates et en conclure qu'il est absorbé directement par les végétaux.

M. LE BEL, en présence des insuccès récemment annoncés par M. Marckwald dans les tentatives d'obtenir le pouvoir rotatoire en cultivant des moisissures sur le chlorure d'isobutyl-propyl-éthyl-méthylammonium, indique qu'il a observé depuis longtemps que cette culture ne réussit pas sur le produit brut de la réaction. Il est nécessaire de faire intervenir le chlorure de plomb; on n'obtient de résultats qu'en formant le sel double à 120°, on le projette dans l'eau et l'on élimine tout le sel double insoluble. En traitant la partie soluble par l'ac. de plomb, on élimine un nouveau précipité plombique et l'acétate de la base ainsi obtenu est particulièrement apte à la culture; on a eu — 20' pour 50 cm. en 12 jours.

L'auteur admet sous réserves qu'il se forme sous l'influence de $PbCl_2$ et un isomère non toxique. Par $HgCl_2$, il a obtenu un troisième corps dont il se réserve de faire l'étude.

M. GUERBET, dans une précédente séance, a montré que l'alcool amylique de fermentation, chauffé à 140-160° avec son dérivé sodé, donnait naissance à divers composés dont les principaux sont un alcool $C^{10}H^{22}O$ et de l'acide isovalérique formés dans la réaction :



Il a répété ses expériences sur l'alcool amylique inactif pur qui lui a donné un alcool $C^{10}H^{22}O$, dont les propriétés diffèrent de celles des alcools de mêmes formules connues jusqu'à ce jour. Il se propose de l'appeler *alcool diamylique*. C'est un liquide incolore, faiblement odorant, ne se solidifiant pas à — 20°. Il bout à 211° (corr.). Sa densité à 0° est 0,8491. Chauffé avec le bisulfate de potasse, il donne un carbure $C^{10}H^{20}$ bouillant à 155°, de densité 0,7705.

L'éther chlorhydrique de l'alcool diamylique bout à 130-132° sous 7 cm. de pression.

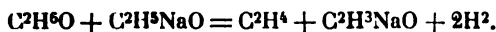
Son éther acétique bout à 218-220° (corr.), sa densité est 0,8701.

Son éther isovalérique bout à 258-259°.

Son éther benzoïque bout à 210-212°.

L'oxydation de l'alcool diamylique par la potasse fondante ou le mélange chromique le transforme en un acide de formule $C^{10}H^{20}(O_2)$, liquide incolore, huileux, très faiblement odorant, bouillant à 162-163° sous 5 cm. de pression. Son chlorure bout à 115° sous 6 cm. de pression, son amide fond à 112°.

Répétant ses expériences sur les alcools éthylique et isobutylique, M. Guerbet a constaté que l'alcool isobutylique ne réagissait pas et que l'alcool éthylique se transformait en éthylène, acide acétique et hydrogène, suivant la réaction :



M. ENGEL présente une note de M. Massol sur les relations entre les points de fusion et les poids moléculaires des acides normaux de la série oxalique.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 3 MARS 1899.

Présidence de M. CAUSSE.

Le procès-verbal de la précédente séance est adopté après une observation de M. Frehse relative à la phosphorescence des sulfures de baryum, strontium et calcium.

M. Et. BARRAL a continué ses recherches sur la *chloruration du carbonate de phényle*.

I. — En solution dans le tétrachlorure de carbone et en présence de l'iode, le carbonate de phényle, soumis à l'action d'un courant de chlore, est transformé successivement :

1° En *carbonate mixte de phényle et de paramonochlorophényle*, $CO < \begin{smallmatrix} O.C^6H^5 \\ O.C^6H^4Cl \end{smallmatrix}$ (1.4). Ce corps, formé en petite quantité, fond à 95-96°; il est cristallisé en aiguilles blanches, soyeuses, longues et minces; insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther de pétrole et l'alcool froids, beaucoup mieux à chaud, très soluble dans le benzène et l'éther ordinaire;

2° En *carbonate de paramonochlorophényle* $CO(OC^6H^4Cl_{(1.4)})^2$, fusible à 142-143° (1). Comme vérification, ce corps a été préparé synthétiquement au moyen de paramonochlorophénol et de l'oxy-chlorure de carbone.

La chloruration ne dépasse pas ce dernier terme.

II. — Le chlore, traversant du carbonate de phényle additionné

(1) *Comptes rendus*, 21 mars 1898.

de 5 0/0 d'iode et maintenu en fusion d'abord à 90°, puis à une température qu'on élève peu à peu jusqu'à 140°, est rapidement absorbé jusqu'au moment où le carbonate de phényle est complètement transformé en carbonate de paramonochlorophényle; à ce moment, l'absorption se ralentit et devient de plus en plus difficile. Finalement, après avoir fait passer le chlore pendant une quinzaine de jours, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus augmentation de poids, on obtient un mélange de carbonates de dichlorophényle, dont l'étude n'est pas terminée.

III. — En présence du *chlorure d'aluminium anhydre*, à froid, le carbonate de phényle, dissous dans le tétrachlorure de carbone, absorbe rapidement le chlore et se transforme en *carbonate de trichlorophényle* $\text{CO}(\text{OC}^6\text{H}^2\text{Cl}_{3.6})_2$ corps blanc mat formé d'aiguilles microscopiques fusibles à 155-156°. Ce carbonate, insoluble dans l'eau, est peu soluble dans l'éther de pétrole bouillant, très soluble dans le benzène et l'éther ordinaire surtout à chaud. La potasse alcoolique le saponifie facilement en carbonate de potassium et *trichlorophénate (2.4.6) de potassium*. A l'ébullition avec l'alcool absolu, il se transforme lentement en *carbonate mixte d'éthyle et de trichlorophényle (2.4.6)* corps liquide.

IV. — Avec le *pentachlorure d'antimoine* et le carbonate de phényle fondu, le chlore produit non seulement les carbonates précédents, mais encore :

1° Un ou plusieurs *carbonates de tétrachlorophényle*, dont l'étude n'est pas terminée;

2° Du *carbonate de pentachlorophényle* en petits cristaux blancs, nacrés, fusibles à 265-268°, déjà obtenu par synthèse indirecte (1).

Ce corps a été préparé de nouveau en faisant réagir l'oxychlorure de carbone sur le pentachlorophénate de potassium.

M. Et. BARRAL indique un *nouveau procédé de préparation des éthers carboniques mixtes de la série grasse et de la série aromatique*. Faisant réagir l'oxychlorure de carbone sur quelques chloro et bromophénates de potassium en solution dans l'alcool absolu, il a obtenu des carbonates mixtes d'éthyle et de phényle, d'éthyle et de chloro ou bromophényle. En remplaçant l'alcool ordinaire par d'autres alcools, on obtient aussi les carbonates correspondants.

Les carbonates mixtes d'éthyle et des premiers dérivés substitués du phénol sont liquides, insolubles dans l'eau, possèdent une odeur pénétrante. M. Morel, qui en a déjà obtenu quelques-uns par une autre méthode, se propose de les étudier.

(1) E. BARRAL, *Thèse de Paris*, 1895.

Le carbonate d'éthyle et de pentachlorophényle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^5\text{Cl}^5 \end{smallmatrix}$, est solide, bien cristallisé en longs prismes fusibles à 66-67°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'éther de pétrole froid et les autres dissolvants. L'auteur se propose de préparer les carbonates mixtes de pentachlorophénol et de divers alcools.

Cette réaction paraît être générale et applicable aussi bien à la préparation des carbonates des alcools de la série grasse qu'à celle des carbonates des phénols ou de tous les carbonates mixtes; elle semble se produire en deux temps : 1° formation d'un chlorocarbonate; 2° réaction du phénate ou alcoolate alcalin sur le chlorocarbonate naissant.

Cette seconde partie de la réaction est le principe de la méthode classique de production des carbonates mixtes des alcools de la série grasse. Ce mode de formation permet d'éviter la préparation ennuyeuse et désagréable des chlorocarbonates.

M. BARRAL a obtenu aussi quelques chlorocarbonates de dérivés chlorés et bromés du phénol.

M. Albert MOREL a étudié les éthers des acides à fonction complexe, tels que les éthers mixtes phénoliques-alcooliques de l'acide

ortho-phosphorique $\text{O}=\text{P} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ qu'il a comparés aux carbonates

mixtes déjà étudiés par lui. Cette comparaison est justifiée à cause les rapprochements que l'on peut faire au point de vue thermochimique entre les acides carbonique et phosphorique.

M. Morel a préparé les corps $\text{PO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ et $\text{PO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ à l'aide

de trois méthodes analogues à celles qui lui ont permis d'obtenir des carbonates mixtes.

1° Action des chlorophosphates alcooliques sur les phénates alcalins.

2° Action des chlorophosphates phénoliques sur les alcoolates.

3° Action des alcoolates sur le phosphate triphénolique.

Il s'est en outre préoccupé de rechercher si les produits obtenus par ces trois méthodes sont identiques entre eux. Cette question a quelque importance au sujet de la constitution des éthers phosphoriques, car on n'est pas encore complètement fixé sur l'identité

des 3 OH de $\text{O}=\text{P} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$.

L'acide phényléthylphosphorique $O=P\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \end{matrix}$ a encore été préparé, ainsi que quelques-uns de ses sels, à l'aide de deux méthodes : 1° à partir de $O=P\begin{matrix} \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ et 2° à partir de $O=P\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \end{matrix}$.

Une étude cristallographique des sels préparés par ces deux méthodes permet de voir, avec précision, s'ils sont identiques.

M. Morel s'est borné à indiquer les détails de la préparation de $PO\begin{matrix} \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \end{matrix}$ et de $PO\begin{matrix} \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \end{matrix}$, à l'aide des chlorophosphates d'éthyle : $PO\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \end{matrix}$ et $PO\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \end{matrix}$.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

Séance du 17 mars 1899.

PRÉSIDENCE DE M. CAUSSE

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté après une rectification de M. BARRAL.

MM. MEUNIER et RIGOT déposent un pli cacheté.

MM. CAZENEUVE et BRETEAU présentent deux communications : 1° *Sur l'hématine du sang et ses variétés suivant les espèces animales*; 2° *sur la composition de la solanine*. Ces travaux ont été publiés dans le *Bulletin*.

M. VITTENET communique ses travaux sur les *diphénylcarbamides substituées* qui ont été décrits également dans le *Bulletin*.

1° M. E. BARRAL signale la *présence du mercure dans un minerai de fer* du Caucase;

2° M. E. Barral ayant remarqué la formation d'un peu de pentachlorophénol très pur dans une expérience de chloruration du carbonate de phényle en présence de l'iode, a fait passer un courant de chlore dans du phénol fondu additionné de 5 0/0 d'iode.

La chloruration du phénol en présence de l'iode lui a permis d'obtenir toute la série des dérivés chlorés du phénol. Cette méthode est préférable à celle du chlorure d'antimoine, pour la préparation du pentachlorophénol, de l'hexachlorophénol et des octochlorophénols, car ces divers corps ne sont pas souillés par des matières goudronneuses noirâtres qui rendent la purification très difficile.

MM. LUMIÈRE, SEYEWETZ et M. le Président présentent la candidature de **M. BARBIER**, chimiste à l'usine Lumière.

M. Seyewetz est chargé du rapport sur cette candidature.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 83. — Quantité maximum de chlorures contenus dans l'air de la mer ; par M. Armand GAUTIER.

J'ai eu l'occasion de doser le chlore dans l'air de la pleine mer ; cet air était aspiré jour et nuit au phare de Rochedouvres, en plein Océan, du 22 au 25 octobre 1898, par vents d'ouest-nord-ouest venant du large. Le temps était beau et sec ; l'air passait lentement par aspiration sur une longue bourre de laine de verre, préalablement lavée et séchée, et y déposait ses particules en suspension. J'ai fait ainsi circuler sur cette bourre 341 litres d'air à 16°, sous la pression de 760 à 767 mm. Transporté au laboratoire, le filtre de verre fut lavé avec un peu d'eau chaude, et les chlorures contenus dans la partie filtrée furent dosés au moyen d'une liqueur décimale d'argent. On trouva au total, 0^{gr},00462 de chlore répondant à 0^{gr},0076 de sel marin, ce qui correspond par le calcul à 0^{gr},022 de chlorure de sodium par mètre cube d'air.

Pour une température moyenne de 15°, c'est là un maximum, car on remarquera qu'au phare de Rochedouvres, où a été aspiré cet air, nous étions éloignés des côtes de 50 à 60 kilomètres, qu'une bonne brise soufflait depuis plusieurs jours du plein Atlantique, que la moitié de l'air, à peu près, fut recueilli la nuit, et que, quoique aspiré à 9 mètres au-dessus du niveau de la mer, il pouvait contenir encore les poussières d'eau les plus ténues.

Cette petite quantité de sel marin, 0^{mg},022 par litre d'air, est donc bien un maximum. Elle n'en suffit pas moins, peut-être avec les traces

d'iode qui l'accompagnent, pour communiquer à l'air marin les qualités sapides et toniques qui le caractérisent.

N° 84. — Sur un photomètre à rayons X; par MM. Alexandre HÉBERT et Georges REYNAUD.

Ayant pensé à étudier l'absorption des rayons de Roentgen par les divers liquides ou solutions nous avons construit un appareil nous permettant d'examiner ces liquides sous des épaisseurs différentes en les rapportant à une liqueur type ou en les comparant deux à deux.

Nous nous sommes servis à cet effet d'un colorimètre Duboscq, modifié de la façon suivante : l'instrument était supporté sur une planchette de bois et le miroir qui l'accompagne ordinairement était supprimé. A la place de ce miroir et à distance convenable pour éviter des décharges électriques qui pourraient être dangereuses, on disposait une ampoule radiographique qu'on pouvait actionner par l'intermédiaire d'une bobine de Rhumkorff grand modèle excitée par un courant électrique. Les radiations émises par le tube de Crookes venaient traverser les deux couches liquides qu'il s'agissait de comparer. Les liquides étaient contenus dans deux godets à axe vertical dont le fond était fermé par deux lames de carton recouvertes de gutta et perméables aux rayons X. Afin de faire varier à volonté l'épaisseur des colonnes liquides que les radiations doivent traverser, on a placé dans les récipients deux plongeurs cylindriques creux en verre dont la face inférieure est fermée, par une rondelle d'écran fluoroscopique fixée de telle façon que le côté recouvert de platinocyanure se trouvât vers l'intérieur du plongeur. Ce petit écran était fixé au verre par de la gutta; le côté carton était également recouvert de cette matière pour empêcher son attaque par les liquides dans lesquels étaient introduits les plongeurs. Ceux-ci peuvent être amenés avec leur face inférieure en contact avec le fond cartonné des godets à liquides, ce qui donne le zéro et ils peuvent en être éloignés plus ou moins en faisant glisser les bras horizontaux qui les supportent dans deux fentes verticales de la platine qui supporte l'instrument. Une graduation en millimètres permet de mesurer la quantité dont on déplace les plongeurs.

Il est facile de comprendre que les deux godets contenant les liquides à comparer, on en pourra faire passer telle épaisseur qu'on voudra entre les fonds des récipients et les bases des plongeurs, en déplaçant ces derniers de haut en bas ou inversement.

Les rayons X, émis par l'ampoule de Crookes, traversent les fonds et les godets, puis les couches liquides comprises entre ces fonds et les faces inférieures des plongeurs. Là, les radiations obscures sont transformées par les écrans fluoroscopiques en radiations lumineuses qui se transmettent dans les plongeurs, que nous avons creusés pour éviter une trop grande absorption des rayons lumineux. Au-dessus de ceux-ci se trouvent deux parallépipèdes en verre destinés à recevoir les faisceaux de lumière qui sortent des plongeurs et à les ramener au contact par deux réflexions intérieures. Les deux faisceaux en contact sont observés ensuite au moyen d'une petite lunette située au-dessus des parallépipèdes réflecteurs.

Pour faire une comparaison photométrique, on place l'instrument au-dessus d'un tube producteur de rayons X, à une certaine distance, de façon à éviter la production d'étincelles entre le tube et le photomètre ; on s'assure qu'on se trouve dans un champ uniforme de rayons X en constatant que les deux moitiés du champ circulaire qu'on voit paraissent d'égale intensité. Il est bien entendu que, pour cette première opération, les godets doivent être vides, parfaitement nettoyés. On verse ensuite les solutions dans les godets.

On soulève alors le plongeur du côté d'une des solutions, de manière à donner à cette solution une épaisseur déterminée entre le fond du godet et la base du plongeur. La moitié du champ qui correspond à cette liqueur s'assombrit, tandis que l'autre demeure lumineuse. On déplace alors à son tour le second plongeur jusqu'à ce qu'on ait ramené les deux moitiés du champ à la même intensité. Il ne reste plus qu'à lire sur les échelles les hauteurs des deux couches liquides douées d'un égal pouvoir d'opacité.

Pour une même teinte des deux demi-disques, les pouvoirs transparents des deux solutions aux rayons X sont en raison directe des hauteurs qu'on a dû donner aux colonnes liquides de ces solutions.

Quand on a un certain nombre de déterminations à effectuer avec cet instrument, il est bon que l'opérateur se préserve du contact direct des rayons X au moyen d'une lame de plomb épaisse disposée *ad hoc*. Sans cette précaution, on s'expose aux effets physiologiques connus des radiations de Röntgen.

Notre appareil permettra facilement, en lui faisant subir de très légères modifications, de comparer entre eux aux rayons X les chantillons d'alliages, de divers liquides organiques ou minéraux, de poudres alimentaires ou non, de caoutchouc, de soie, de

coton, etc. etc., en un mot de reproduire toutes les recherches analytiques qui ont été préconisées pour différencier les diverses substances dont on peut avoir intérêt à reconnaître la texture ou pureté.

Cet instrument ne peut naturellement donner une approximation plus grande que celle fournie par les photomètres ordinaires, puisqu'en fin de compte, ce sont des intensités lumineuses qu'on compare. On sait, en effet, que l'œil est un des instruments plus imparfaits au point de vue de la métrologie et que son exactitude n'est que très approchée.

(Travail fait au laboratoire des travaux pratiques de chimie de la Faculté de médecine de Paris.)

N° 85. — Étude sur l'absorption spécifique des rayons X par les sels métalliques; par MM. Alexandre HÉBERT et Georges REYNAUD.

Généralités. — Les corps sont régis au point de vue chimique par un certain nombre de lois générales qui permettent d'éclaircir la constitution et d'en expliquer ou même d'en prévoir les propriétés. En dehors des lois de Lavoisier, de Proust, de Dalton, de Gay-Lussac, d'Avogadro et d'Ampère, divers auteurs éminents ont déterminé récemment des lois concernant les divers phénomènes découverts dans ces derniers temps : Le Van t'Hoff, Guye, Raoult sont les principaux d'entre eux.

Nous avons pensé que les divers éléments chimiques suivent peut-être aussi des lois déterminées, relativement à leur transparence aux radiations de Röntgen. Déjà plusieurs savants s'en sont préoccupés de cette question, mais ne l'avaient pas étudiée d'une façon systématique.

Röntgen avait trouvé que l'opacité aux rayons X augmentait avec la densité des corps observés; M. Meslans avait constaté que les substances carbonées étaient beaucoup plus transparentes que les composés minéraux; divers procédés analytiques furent basés sur cette propriété. Un certain nombre d'examinations furent effectuées aux rayons X, ayant pour base la transparence relative que montraient les composants. Enfin, récemment MM. Gladstone et Hibbert, dans une étude sur l'absorption des rayons Röntgen par les composés chimiques (1), ont constaté que cette absorption dépend des composants et dans ceux-ci de la nature

(1) *Chem. News*, t. 78, p. 199.

atomes, et non pas des propriétés physiques, de la valence et mode de combinaison.

Expériences. — Nous avons songé à reprendre la question d'une **on** systématique, à comparer au point de vue de la transparence **e** rayons X le plus grand nombre possible des divers sels minéraux et à rechercher par les résultats obtenus s'il ne s'en dégage**t pas** certaines lois.

Nous avons imaginé pour faire ces comparaisons un photomètre **écial** que nous avons décrit dans le mémoire précédent et sur **quel** nous ne reviendrons pas.

Nous avons jusqu'ici opéré sur des solutions aqueuses que nous **ons** prises moléculaires-grammes par litre : nous avons été limités **uns** ces examens, d'une part, par la faible solubilité de certains **ds** que nous n'avons pu examiner en solutions moléculaires, **'autre** part, par l'opacité aux rayons X, trop considérable pour **ertains** composés à molécule lourde, ou trop faible pour d'autres **omposés** à molécule légère.

Dans les premiers cas, nous avons pris des solutions renfermant **eulement** une fraction donnée du poids moléculaire-gramme par **tre** ; dans le dernier cas, nous avons pris des solutions contenant **ar** litre plusieurs fois la molécule-gramme. Nous dirons plus loin **omment** nous ramenions ces liquides à la liqueur type moléculaire-**ramme** par litre.

Les dissolutions salines ont toutes été comparées à une même **ateur** d'eau distillée. Pour cela, un des godets de notre appareil **ait** garni d'eau et le plongeur y était enfoncé jusqu'à une certaine **rofondeur** qui est restée fixe et qui dans nos expériences était de **l^m,5**. Dans l'autre godet, on mettait le liquide salin à examiner : **on** y enfonçait le plongeur correspondant, en faisant fonctionner **mpoule** de Crookes, jusqu'à ce qu'on ait obtenu l'égalité des **ux** plages visibles dans la lunette de l'instrument. A ce moment, **l** lisait le chiffre donnant la profondeur à laquelle était parvenue **plongeur** de la solution à examiner. La différence entre les **urses** des deux plongeurs donnait en millimètres d'eau l'absorption **relative** au corps dissous que l'on examinait.

Comme nous l'avons dit dans la description de notre photomètre **s** chiffres obtenus de cette façon ne sont qu'approximatifs et leur **actitude** ne dépasse pas celle obtenue dans les photomètres **ornaires**.

Le tableau suivant donne, pour un assez grand nombre de sels **inéraux** solubles dans l'eau, l'absorption des rayons X en **milli-ètres** de hauteur d'eau pure.

Dans ce tableau, les chiffres marqués d'un astérisque sont ceux obtenus en opérant sur des dissolutions renfermant par litre des solutions du poids moléculaire $1/2$, $1/4$, $1/8$, $1/16$; dans ce cas, la hauteur d'eau représentant l'absorption des rayons X par ces solutions était multipliée par 2, 4, 8 ou 16 pour avoir la hauteur d'eau correspondant à la solution moléculaire ; le chiffre obtenu était ajouté au chiffre de l'observation directe et ce résultat était alors mené à la hauteur d'eau de $41^{\text{mm}},5$, à laquelle étaient comparées toutes les solutions.

Exemple : Moyenne des observations pour la solution de nitrate d'argent $1/2$ moléculaire : $8^{\text{mm}},0$; correspondant à une hauteur d'eau de $41^{\text{mm}},5$.

L'absorption de la solution de nitrate d'argent $1/2$ moléculaire hauteur d'eau distillée = $41,5 - 8,0 = 33^{\text{mm}},5$.

Si la solution de nitrate d'argent avait été moléculaire, la hauteur d'eau correspondant à l'absorption du corps nitrate d'argent aurait été de $33,5 \times 2 = 67^{\text{mm}},0$.

La lecture directe sur l'instrument aurait donc été de $67^{\text{mm}},0 + 8^{\text{mm}},0$ ou la dernière hauteur correspondant à l'eau de la solution, soit tout $75^{\text{mm}},0$.

Il faut alors ramener cette nouvelle hauteur à la hauteur d'eau comparée commune à toutes les observations, $41^{\text{mm}},5$.

Soit $\frac{8,0 \times 41,5}{75} = 4^{\text{mm}},4$ qui, représente alors la lecture directe

l'on aurait faite avec le plongeur dans la solution moléculaire de nitrate d'argent en la comparant à une hauteur de $41^{\text{mm}},5$ d'eau.

L'absorption en hauteur d'eau due au nitrate d'argent serait donc de $41,5 - 4,4 = 37^{\text{mm}},1$.

Dans le tableau précédent, les chiffres marqués de deux astérisques sont ceux obtenus en opérant sur des dissolutions renfermant par litre des multiples du poids moléculaire-gramme, 2, 4. Dans ce cas, la hauteur d'eau représentant l'absorption des rayons X par ces solutions était divisée par 2 ou 4 pour avoir la hauteur d'eau correspondant à la solution moléculaire ; le chiffre obtenu était ajouté au chiffre de l'observation directe et ce résultat était alors mené à la hauteur d'eau de $41^{\text{mm}},5$, à laquelle étaient comparées toutes les solutions.

Exemple : Moyenne des observations pour la solution d'ammoniaque 4 fois moléculaire : $27^{\text{mm}},3$; correspondant à une hauteur d'eau de $41^{\text{mm}},5$.

L'absorption de la solution d'ammoniaque 4 fois moléculaire en hauteur d'eau distillée = $41,5 - 27,3 = 14^{\text{mm}},2$.

Si la solution d'ammoniaque avait été moléculaire, la hauteur d'eau correspondant à l'absorption du corps ammoniacal aurait été de $14,2 : 4 = 3^{\text{mm}},55$.

La lecture directe sur l'instrument aurait donc été de $3^{\text{mm}},55 + 27^{\text{mm}},3$; cette dernière hauteur correspondant à l'eau de la solution, soit en tout $30^{\text{mm}},85$.

Il faut alors ramener cette nouvelle hauteur à la hauteur d'eau comparée commune à toutes les observations, $41^{\text{mm}},5$.

Soit $\frac{27,3 \times 41,5}{30,85} = 36^{\text{mm}},7$ qui représente alors la lecture directe

qu'on aurait faite avec le plongeur dans la solution moléculaire d'ammoniaque en la comparant à une hauteur de $41^{\text{mm}},5$ d'eau.

L'absorption en hauteur d'eau due à l'ammoniaque serait donc de $41,5 - 36,7 = 4^{\text{mm}},8$.

Ces calculs supposent que l'absorption des rayons X par les solutions est bien proportionnelle à la hauteur de liquide observée; nous nous sommes assurés de la véracité de ce fait, du moins dans les limites d'approximation que comportent nos expériences.

Le tableau que nous avons dressé peut être étudié, soit en considérant les divers sels métalliques d'un même acide, soit en considérant les divers acides combinés avec un même métal.

Comparaison des divers sels métalliques d'un même acide.

Pour comparer d'une façon utile de nombreux sels métalliques d'un même acide, considérons les acides dont les sels sont pour la plupart solubles, et dont l'absorption due au radical acide n'est pas trop considérable, c'est-à-dire les nitrates et les chlorures.

Nitrates. — Si on range par ordre de grandeur les chiffres obtenus pour les nitrates, on obtient le tableau suivant :

Lithium.....	4,3	Zinc.....	33,3
Hydrogène.....	5,2	Nickel.....	33,6
Magnésium.....	11,2	Fer (min.).....	33,8
Ammonium.....	11,7	Cadmium.....	35,6
Sodium.....	12,7	Strontium.....	35,6
Potassium.....	18,5	Argent.....	36,3
Calcium.....	20,7	Baryum.....	38,0
Manganèse.....	29,4	Plomb.....	39,7
Cobalt.....	31,2	Uranium.....	40,0
Cuivre.....	32,9		

On voit que, d'une façon générale, l'absorption des rayons X par les nitrates est d'autant plus forte que le poids atomique du métal

combiné est plus élevé. Les chiffres obtenus semblent aussi classer ces métaux en un certain nombre de classes :

L'hydrogène et le lithium, dont l'absorption est représentée par des chiffres voisins de 5 ;

Le magnésium, l'ammonium, le sodium, dont l'absorption est voisine de 12 ;

Le potassium et le calcium, dont l'absorption est 18 environ ;

Les métaux du groupe du fer, le cuivre et le zinc dont les poids atomiques varient de 55 à 65 et dont l'absorption varie de 30 à 33.

Enfin, viennent les métaux plus lourds : cadmium, strontium, argent, d'absorption 35 ; et baryum, plomb et uranium, d'absorption 40.

Chlorures. — En rangeant les chiffres obtenus pour les chlorures par ordre de grandeur, on obtient le classement suivant :

Hydrogène.....	11,8	Cobalt.....	34,0
Lithium.....	12,7	Zinc.....	34,3
Sodium.....	15,5	Nickel.....	34,8
Potassium.....	23,5	Chrome.....	37,3
Ammonium.....	23,9	Baryum.....	37,5
Magnésium.....	24,6	Strontium.....	38,0
Calcium.....	25,9	Cadmium.....	38,2
Fer (max.).....	33,1	Or.....	38,6
Manganèse.....	33,4	Étain.....	38,8
Fer (min.).....	33,8	Platine.....	39,8
Cuivre.....	33,9	Mercure.....	40,1

On remarque encore que la marche générale de l'absorption coïncide avec celle des poids atomiques. Le classement se fait comme suit :

Hydrogène, lithium, sodium, d'absorption 12 environ ;

Potassium, ammonium, magnésium, calcium, d'absorption double à peu près ;

Groupe du fer, cuivre et zinc, d'absorption triple à peu près de celle de la première classe ;

Enfin, les métaux lourds, dont l'absorption oscille de 38 à 40.

Le classement de ces deux sortes de sels, nitrates et chlorures, est à peu de chose près identique, relativement à leur absorption aux rayons X ; on retrouve également les mêmes métaux dans les mêmes groupes.

Les bromures, les iodures et les sulfates ne permettent pas, dans ces conditions dans lesquelles nous les avons observées, de déduire des conclusions fermes ; il n'existe pas assez de différences entre

les divers sels de ces acides pris individuellement et les différences constatées ne dépassent guère l'approximation dont nos observations étaient susceptibles. En considérant les chiffres relatifs à d'autres acides dont il n'existe qu'un très petit nombre de sels solubles, on constate néanmoins que l'absorption s'accroît avec le poids atomique du métal.

Comparaison des divers acides combinés avec un même métal

Cette comparaison peut se faire utilement surtout avec les sels posés d'ammonium, de potassium et de sodium, dont les sels solubles sont très nombreux.

Ammonium. — En disposant par ordre de grandeur les chiffres obtenus pour les sels d'ammonium, on obtient le tableau suivant :

Hydrogène	4,8	Acide sulfurique	
Acide nitrique	11,7	— chromique (bichromate)	
— carbonique	13,2	— arsénique	
— chlorhydrique	23,5	— iodhydrique	
— fluorhydrique	25,5	— bromhydrique	
— chromique(chromate)	25,6		
— phosphorique	25,6		

On retrouve encore plusieurs classes d'acides relativement à l'absorption pour les rayons X. La base ammoniacale étant commune à tous les acides nitrique et carbonique possèdent une absorption de 12; les acides chlorhydrique, fluorhydrique, chromique, phosphorique et sulfurique oscillent autour de 25; tandis que les plus lourds : arsénique, iodhydrique, bromhydrique s'approchent de 40.

Potassium. — Les sels de potassium donnent le classement suivant :

Hydrogène	14,0	Acide chromique(chromate	
Acide nitreux	13,2	— manganique (permanganate)	
— nitrique	18,5	— chromique (bichromate)	
— cyanhydrique	19,1	— arsénique	
— chlorhydrique	23,5	— sulfurique	
— sulfureux	24,3	— iodhydrique	
— carbonique	27,5	— bromhydrique	
— fluorhydrique	27,6		
— chlorique	27,9		
— phosphorique	29,7		

On obtient encore des séries analogues aux précédentes, et certains acides se trouvent changés de place tels que les

monique et sulfurique qui accusent un pouvoir absorbant relatif inférieur à celui qui leur avait été trouvé pour les sels d'ammonium. Les autres sels se rangent à peu près dans le même ordre.

iodium. — Ces sels, mis par ordre de pouvoir absorbant, donnent le tableau ci-dessous :

hydrogène	7,2	Acide chlorique	25,0
le cyanhydrique	9,0	— chromique (chromate)	31,2
- nitreux	12,3	— arsénieux	31,8
- nitrique	12,7	— fluorhydrique	32,6
- sulfhydrique	13,2	— chromique (bichromate)	34,0
- chlorhydrique	15,5	— sulfurique	35,3
- carbonique	17,9	— arsénique	37,5
- sulfureux	20,6	— iodhydrique	39,1
- phosphorique	24,8		

On trouve dans une première classe les acides cyanhydrique, nitreux, nitrique et sulfhydrique ; les acides chlorhydrique, carbonique, sulfureux, phosphorique, chlorique oscillent, comme pouvoir absorbant, de 15 à 25 ; les acides chromique, arsénieux, fluorhydrique et sulfurique varient de 30 à 35 ; enfin, les acides arsénique et iodhydrique approchent de 40. C'est, d'une manière générale, le même classement que pour les sels de potassium.

En examinant les autres sels à base commune, on constate aussi que l'absorption semble croître avec le poids atomique des acides, du moins d'une façon approchée.

Il serait prématuré de vouloir tirer de cette étude préliminaire des conclusions fermes et de vouloir fixer un classement définitif des éléments chimiques relativement à leur pouvoir absorbant pour les rayons X ; il faudra, à cet égard, des déterminations plus précises que nous espérons entreprendre bientôt. De plus, nous serons toujours limités par l'inexactitude de l'œil comme instrument d'optique ; mais nous espérons néanmoins pouvoir tirer de nos expériences des lois, sinon absolues, au moins approximatives.

Actuellement, nous pouvons cependant confirmer, avec plus de précision et de généralité que nos devanciers, ce fait, que le pouvoir absorbant des corps pour les rayons X croît, d'une façon générale, avec le poids atomique. Dans un composé, c'est l'élément qui a le poids atomique le plus élevé qui imprime surtout au composé ses propriétés absorbantes, cet élément pouvant être, d'ailleurs, électro-positif ou électro-négatif.

Il sera intéressant de poursuivre cette étude, non seulement sur les composés minéraux, mais aussi sur les substances organiques,

dont l'examen comparatif présentera certainement un grand intérêt. On pourra comparer non seulement les corps homologues, mais aussi les isomères, les polymères et constater les différences d'absorption que peuvent produire, dans les composés organiques, l'introduction des groupes caractéristiques des diverses fonctions chimiques.

(Travail fait au laboratoire des travaux pratiques de chimie de la Faculté de médecine de Paris.)

N° 86. — Action de l'hydrogène sur le sulfure d'argent et réaction inverse; par M. H. PÉLABON.

Le sulfure d'argent peut être réduit par l'hydrogène.

Ce fait a été mis nettement en évidence en 1879 par M. GOTTET; il a montré qu'il suffit de chauffer le sulfure d'argent tassé pendant quelques heures vers 500°, en tube scellé, dans une atmosphère d'hydrogène, pour constater que la réduction effectuée en divers points de la masse. L'argent mis en liberté sous forme de fils très fins semblable à l'argent filiforme de la nature.

Inversement, l'acide sulfhydrique attaque l'argent métallique.

M. Berthelot (1) a vérifié en effet que l'hydrogène sulfuré se décompose vers 550° par l'argent avec formation de sulfure métallique et d'hydrogène.

Nous nous sommes proposé d'étudier pour chaque valeur de température ces deux réactions inverses.

Des tubes scellés renfermant de l'hydrogène sulfuré et de l'argent ou de l'hydrogène et du sulfure d'argent sont maintenant un temps suffisamment long à une température fixe. A l'expiration de ce temps on les retire rapidement du fourneau et on les refroidit brusquement en les faisant tourner en fronde au moyen d'un fer auquel ils sont attachés. L'analyse du mélange gazeux contenu dans les tubes ainsi refroidis donne la proportion d'hydrogène sulfuré qu'ils renferment à la température de l'expérience.

Dans un système qui renferme initialement de l'hydrogène et du sulfure d'argent, il se forme à une température supérieure à celle de l'hydrogène sulfuré dont la proportion dans le mélange diminue d'abord avec le temps, puis demeure invariable.

Dans un tube où l'on a enfermé au contraire de l'hydrogène et du sulfure d'argent métallique, la proportion d'hydrogène :

(1) BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 16, p. 440.

ir suite de la formation du sulfure d'argent et d'hydrogène à une certaine valeur limite.

Pressions supérieures à 280°. — Pour une même valeur de la pression supérieure à 280° les deux limites sont identiques. Les réactions en question se limitent l'une l'autre et dans ces conditions on peut observer une série d'états d'équilibre : argent, sulfure d'argent, hydrogène et hydrogène sulfuré.

On caractérise par exemple ces états par la valeur du rapport partiel de l'hydrogène sulfuré dans le mélange à la pression totale de ce mélange. Désignons ce rapport

par ρ . On a constaté que la valeur de ce rapport diminue lentement avec la température croît.

On peut dire, si l'on représente la suite des états d'équilibre par une courbe construite en portant en abscisses les valeurs de la température et en ordonnées les valeurs du rapport ρ . En d'autres termes, les points de cette courbe se rapprochent de l'axe des ordonnées au fur et à mesure que la température croît.

Une expérience assez simple confirme ce résultat : On prépare deux tubes scellés séparés chacun en deux parties par un étranglement. Dans l'une des parties on met du sulfure d'argent, dans l'autre on met de l'hydrogène sec.

On chauffe les deux appareils en même temps dans un même bain d'huile mais on s'arrange de manière que les deux parties d'un même tube soient à des températures différentes 440° et 350° par exemple. Dans l'un des tubes, c'est le sulfure d'argent qui est à 440°; dans l'autre, c'est l'argent.

On constate que dans le premier tube l'argent reste brillant, il ne se sulfure pas; en effet, d'après ce que nous avons vu, la quantité d'hydrogène sulfuré produite à 440° est un peu inférieure à celle qui devrait se trouver dans le mélange pour attaquer l'argent à 350°. On remarque qu'il se produit de l'argent filiforme qui cesse bientôt de se développer.

Dans le second tube l'argent se ternit et l'argent filiforme qui prend naissance sur le sulfure continue à se développer avec le temps. La quantité d'hydrogène sulfuré produite à 350° est en effet supérieure à celle qui doit se trouver dans le mélange pour attaquer l'argent, il se trouve donc une partie de cet hydrogène sulfuré en se sulfurant l'argent ainsi mis en liberté réagit de nouveau sur le sulfure

On a tracé la courbe que nos expériences ont permis de tracer

peut être confondue avec une ligne droite entre 360 et 700°. Entre 280 et 360°, les points de la courbe sont situés un peu au-dessus de la droite précédente prolongée.

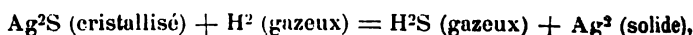
Les ordonnées des points de cette droite dont les abscisses correspondantes aux températures de 360 et 700° sont respectivement

$$\rho = 0,21,$$

$$\rho = 0,16.$$

A 280° on trouve pour ρ environ 0,25.

Ces résultats sont complètement d'accord avec la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température, si l'on admet que la réaction suivante :



réaction qui, à 15°, est accompagnée d'un dégagement de chaleur égal à 1Cal,6 est encore exothermique à la température de nos expériences.

Remarque. — Il n'est pas nécessaire que tous les points du tube soient maintenus à la même température ; les résultats sont absolument les mêmes si l'on se contente seulement de chauffer la portion de l'appareil qui contient le morceau d'argent ou de sulfure d'argent. L'équilibre est atteint dans ce cas en un temps un peu plus long, mais la limite est caractérisée par la même valeur du rapport ρ .

Quel que soit le système initial, l'équilibre est atteint au bout d'un temps de chauffe d'autant plus long que la température est plus basse. Tandis qu'à 580° l'équilibre s'établit en quelques minutes, à 440° il faut environ quarante heures, à 360° cent soixante heures.

Aux températures inférieures à 350°, les deux réactions se produisent avec une lenteur extrême ; c'est ainsi, par exemple, qu'à 280° il faut environ trois mille heures pour que la proportion d'hydrogène sulfuré n'augmente plus dans un système qui renferme initialement du sulfure d'argent et de l'hydrogène. Pour aller plus vite, nous avons introduit dans les tubes scellés des mélanges de composition connue d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré et nous avons ainsi pu déterminer pour une température donnée, quel est le mélange dont la composition demeure invariable en présence de l'argent ou du sulfure d'argent. Il suffit de chauffer les tubes pendant dix ou quinze jours pour constater un changement de composition dans les systèmes trop riches ou trop pauvres en acide sulfhydrique, aucun changement dans les tubes qui contiennent le mélange de composition limite cherchée.

contraire, aux températures supérieures à 580° , l'équilibre vit en un temps comparable à la durée du refroidissement des ; il résulte de cette observation que la méthode du refroidissement brusque ne peut plus être employée. Elle donnerait valeurs du rapport ρ des nombres trop forts. Pour tourner la difficulté, nous avons employé des tubes partiellement chauffés, l'une des extrémités, située en dehors du fourneau, était à une température assez basse pour pouvoir être tenue à la main. L'équilibre étant établi dans un pareil tube, on le retire brusquement du feu et on le laisse refroidir en le maintenant l'extrémité chaude ; le morceau d'argent sulfuré quitte cette partie chaude. En contact du verre froid et du gaz froid, il se refroidit très rapidement ; il se trouve en présence d'un mélange gazeux à une température relativement très basse qui ne peut agir sur lui que faiblement. En admettant même qu'il se produise une légère réaction, la quantité d'hydrogène sulfuré produit ou décomposé ne change qu'insensiblement la composition de la masse gazeuse, notable d'ailleurs, qui se trouve dans le tube.

En employant ce procédé, les expériences ne se trouvent limitées, à 100° , que par le ramollissement du verre des tubes.

On voit que pour une valeur déterminée de la température, la valeur de ρ est indépendante de l'état physique de l'argent ou du sulfure d'argent. Nous avons pris l'argent pur en lames, en maille, l'argent très divisé préparé en réduisant le chlorure d'argent en solution dans l'ammoniaque par le zinc pur. Nous avons employé le sulfure d'argent cristallisé et le sulfure d'argent précipité simplement séché, soit séché et fondu. Tous ces corps ont conduit, pour une même valeur de la température, à une même valeur du rapport ρ . Cette valeur est encore la même si dans le tube scellé on introduit initialement de l'hydrogène, de l'argent ou du soufre en quantité insuffisante pour sulfurer complètement l'argent.

Remarque sur la formation de l'argent filiforme. — Nous avons remarqué que dans la réaction de l'hydrogène sur le sulfure d'argent dans des tubes scellés, l'argent mis en liberté ne se présente sous forme de fils que quand la température est inférieure à 580° ; par conséquent, aux températures pour lesquelles la réduction du sulfure se produit pas trop rapidement. Aux températures supérieures à 580° , les morceaux de sulfure d'argent se recouvrent d'une couche presque uniforme d'argent métallique. Les plus beaux échantillons d'argent filiforme sont ceux que l'on obtient en chauffant le sulfure d'argent cristallisé et l'hydrogène en tube scellé.

vers 400°. A 280° la réduction extrêmement lente du sulfure d'argent est encore accompagnée de la production de fils très fins d'argent.

Dans tous les cas, l'argent filiforme cesse de se produire qu'il l'équilibre est atteint. Si l'on a la précaution de disposer au point du tube une certaine masse de plomb de manière à détruire à chaque instant l'hydrogène sulfuré formé, le gaz hydrogène généré peut agir sur une nouvelle portion de sulfure d'argent. On constate, dans ces conditions, que les fils d'argent augmentent de longueur tant qu'il reste du sulfure d'argent non détruit. Ils peuvent atteindre cinq et six centimètres de longueur, ils prennent naissance en un nombre très limité de points de la surface du tube, surtout si celui-ci a été préalablement fondu. En général, le nombre n'augmente pas, c'est-à-dire que le sulfure se réduit seulement où il est en contact avec l'extrémité d'un fil d'argent, le mis en liberté, chasse devant lui le fil déjà formé qui s'allonge. Nous avons eu, dans le cours de nos expériences, l'occasion de constater que la réduction donne naissance à cinq, trois et même à un seul fil d'argent.

Températures inférieures à 280°. — Nous pouvons affirmer qu'à la température ordinaire, quand le gaz est bien sec, il n'y a aucune sulfuration de l'argent par l'hydrogène sulfuré. L'argent n'est attaqué par l'acide sulfhydrique qu'à une température sensiblement supérieure à 180°.

Des tubes ont été maintenus pendant deux mois à 180°, ils étaient composés de l'argent pur en lames et des mélanges de composition connue d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré; les résultats obtenus sont les suivants :

Composition du mélange
introduit dans le tube.

$$\rho = 0,7011$$

$$\rho = 0,6238$$

$$\rho = 0,4651$$

$$\rho = 0,21$$

Composition du mélange
après 2 mois à 180°.

$$\rho = 0,7085$$

$$\rho = 0,6258$$

$$\rho = 0,4651$$

$$\rho = 0,2117$$

On voit, par ces nombres, que la quantité d'hydrogène sulfuré n'a pas diminué.

Nous avons constaté que le sulfure d'argent n'est pas attaqué non plus par l'hydrogène dans ces limites de température; cela nous avons introduit dans un tube scellé, en même temps que du gaz hydrogène, un morceau de sulfure d'argent et un morceau de cuivre pur bien poli. Le tube ayant été maintenu à 180° pendant un mois, on a constaté que la surface du cuivre n'était aucunement

nie. S'il y avait eu réduction, même très faible du sulfure dans conditions, l'hydrogène sulfuré produit aurait donné avec le ~~v~~re du sulfure noir qui aurait changé notablement la couleur de métal.

En résumé : 1° Au dessous de 180° l'argent n'est pas attaqué par 'drogène sulfuré sec. Le sulfure d'argent n'est pas non plus ré-
t par l'hydrogène.

• Au-dessus de 280° les deux réactions ont lieu avec une vi-
e d'autant plus grande que la température est plus élevée ;
s sont limitées. Les deux limites conduisent pour une même
ur de la température à la même composition du système gazeux.
le composition limite varie très peu avec la température ; le
ange gazeux obtenu est d'autant plus riche en hydrogène sul-
i que la température est plus basse.

• L'argent mis en liberté par la réduction du sulfure est filiforme
nd l'opération est faite à une température inférieure à 580°. Aux
pératures supérieures, l'argent produit recouvre uniformément
surface du sulfure.

reste à étudier ce qui se produit entre 180 et 200°. C'est cette
de que nous poursuivons en ce moment.

(Travail fait au laboratoire de chimie générale de la Faculté
des sciences de Lille.)

N° 87. — Sur un polymère du citral ; par M. H. LABBÉ.

a condensation du citral avec l'acétone (formation de pseudo-
ne) à l'aide d'une solution de baryte saturée donne lieu déjà,
me on sait, à la formation en quantité très notable de polymères
itral. Si on tente la condensation en liqueur alcaline, et surtout
: un alcali alcoolique, on n'obtient pratiquement pas de pseudo-
ne. Ceci tient à l'extraordinaire facilité avec laquelle les agents
lins polymérisent le citral. Ce fait, observé par F. Tiemann,
ait conduit à signaler un polymère du citral sous forme d'une
: jaune brunâtre épaisse et incristallisable. Ayant eu à tenter la
ensation du citral en liqueur alcaline, j'ai voulu d'abord étudier
propre produit de condensation. Sous l'influence de la potasse
drique à 10/0 (et en moindre proportion également), dont
erse goutte à goutte environ 100 cc. pour 10 gr. de citral, on
rve une élévation de température qui va jusqu'à 7 et 8°. L'odeur
itral disparaît aussitôt et complètement et elle est remplacée
me faible odeur caractéristique. Si on étend d'eau et reprend
l'éther, on obtient quantitativement une huile jaune brun qui

refuse obstinément de se solidifier par tous les moyens de cristallisation.

Finalement, ce produit a été laissé un mois dans le vide sec abandonné un an dans l'exsiccateur à acide sulfurique. Au bout de ce temps, il s'était notablement épaissi et sur les bords du cristallin, on apercevait de faibles traces de matière jaune solide.

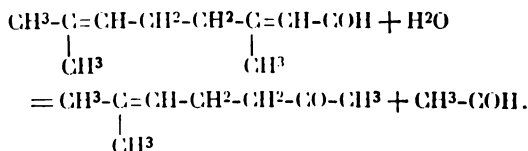
Si on dissout alors toute l'huile dans le benzène, qui en est assez bon solvant à froid et qu'on ajoute de la ligroïne légère, se précipite sous forme d'une poudre blanche jaunâtre inodore. Après 2 traitements semblables, cette poudre subit un ramollissement marqué à partir de 75° et elle fond assez bien entre 81 et 82°. Ce fait est intéressant, car il indique qu'on a affaire à un produit unique et non à un mélange complexe de polymères.

L'analyse élémentaire a donné les chiffres suivants, trouvés : C, 78.73 ; H, 10.63 — Calculé pour $C^{10}H^{16}O$: C, 78.94 ; H, 10.63. C'est donc un polymère du citral de formule $(C^{10}H^{16}O)_n$.

On doit tirer de ce résultat la conclusion pratique qu'il est possible de réaliser une condensation du citral avec un autre aldéhyde en liqueur alcaline alcoolique même étendue, puisqu'il y a transformation immédiate et totale de la matière première.

N° 88. — Action des acides sur le citral; par M. A. VERI

Dans une précédente publication (*Bull. Soc. Chim.*, t. 17, p. 175; 1897), j'ai montré que l'action des alcalis sur le citral le dédoublait en méthylhepténone et aldéhyde éthylique par fission d'une molécule d'eau.

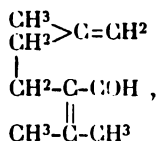


Je me suis occupé ensuite de l'action des agents acides.

On sait que ces agents transforment le citral en cymène par déshydratation. Tiemann et Semmler ont indiqué l'emploi de l'iodhydrique saturé et ils ont même déduit, des résultats qu'ils ont obtenus, la formule qu'ils ont admise tout d'abord pour le citral.

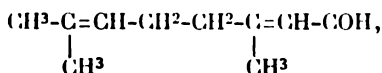


tard, Barbier et Bouveault ont constaté qu'on obtenait du cymène en soumettant le citral à l'ébullition en présence de l'acide acétique cristallisable, ils ont proposé pour la formule :



liquide également très bien à première vue le passage du citral au cymène.

Or, comme il a été établi depuis, c'est le schéma

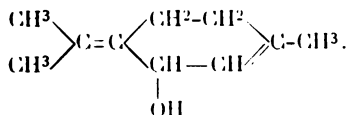


qui répond à la véritable constitution du citral. Il est difficile, à partir de cette formule, de s'expliquer comment on peut passer du citral au cymène par déshydratation sans admettre un déplacement de la liaison qui ne pourrait s'établir que par une suite d'hydratations et de déshydratations successives assez invraisemblables.

On a reconnu que l'on peut obtenir, par l'action de l'acide sulfurique sur le citral, en se plaçant dans de certaines conditions, un produit cyclique de cet aldéhyde, qui répond à la formule du méthylisopropène cyclohexénol.

Cet alcool se forme par suite d'une espèce d'aldolisation avec le citral, et représente le terme intermédiaire du passage du citral au cymène.

Méthylisopropène cyclohexénol



Cet alcool n'a pu être obtenu que dans les conditions suivantes, il faut-il s'en tenir exactement aux proportions indiquées pour avoir une certaine quantité, car en faisant varier tant soit peu les conditions on n'obtient que des produits de polymérisation. On obtient un mélange de 500 gr. de citral, 2 kilogr. d'éther acétique, 500 gr. d'acide sulfurique étendu de 50 0/0 d'eau. Le mélange se agité énergiquement. Au début de l'opération, il existe

deux couches de liquide : l'une constituée par un mélange de citral et d'éther acétique, et l'autre par l'acide sulfurique étendu d'eau.

Au bout d'un certain temps qui varie de 10 minutes à une demi-heure d'agitation, les deux couches se mélangent et le liquide prend une teinte rouge clair. On neutralise alors par le carbonate de soude, puis on lave à l'eau et on distille l'éther acétique. On obtient ainsi 400 gr. environ de produit qui est constitué par un mélange de citral et une certaine proportion de son isomère. Comme ces deux corps ont des points d'ébullition assez voisins et qu'il est difficile de les séparer par distillation, on dissout de nouveau ce 400 gr. dans 1,500 gr. d'éther acétique et 400 gr. d'acide sulfurique à 50 0/0 ; on agite une heure et demie, temps nécessaire pour que les deux couches se mélangent comme précédemment. On neutralise alors par le carbonate de soude, puis on lave à l'eau et on obtient un résidu qui pèse environ 380 gr. Ce résidu fractionné dans le vide se sépare en deux portions : la partie qui passe de 80 à 120 et qui représente le tiers de la masse est mise à part et les autres portions passant de 120 à 200 sont constituées par du citral et des produits de polymérisation, qui sont rejetés (polyterpènes).

La portion de 80 à 120 rectifiée plusieurs fois fournit une soixantaine de grammes de produit bouillant à 96-97° sous 12 mm. Ce corps a la formule $C^{10}H^{16}O$.

Analyse. — Calculé pour $C^{10}H^{16}O$: C, 78.94 ; H, 10.52 — trouvé : C, 78.10 ; H, 10.85. Sa densité est 0.94612. Indice de réfraction $N_d = 1.397$ à 16°. Poids moléculaire pris par la cryoscopie dans le benzène, $M = 159.7$. Théorie, 152. Réfraction moléculaire, $\frac{(N_2 - 1)m}{(N_2 + 2)d} = 46.99$. Théorie, en admettant que l'oxygène est contenu dans la molécule sous forme alcoolique, 46.58.

Ce corps est un alcool, car, traité par le sodium en solution dans l'éther, il dégage de l'hydrogène en fournissant un dérivé sodé soluble dans ce véhicule.

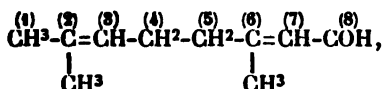
Il a une odeur assez agréable et pénétrante qui rappelle un peu l'orange et la bergamotte, mais bien distincte de celle du citral.

Sous l'influence des déshydratants, tels que le chlorure de zinc aqueux, l'acide iodhydrique, l'acide sulfurique, il fournit du cymène.

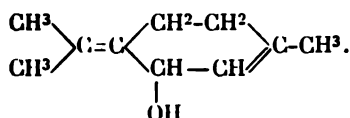
Il est curieux d'observer que je n'ai pu obtenir cet alcool par l'action de l'acide sulfurique qu'en présence d'éther acétique, qui a pour ainsi dire la propriété de modérer l'action déshydratante et de permettre l'aldolisation dans le cas actuel.

autres essais, par exemple, j'ai tenté de faire agir l'acide sur le citral dissous dans l'acide acétique cristallisable. 10 gr. de citral ont été dissous dans 1 kilogr. d'acide acétique additionnés de 10 centimètres cubes d'acide sulfurique à 50 0/0. On a vu un échauffement qu'on modère en maintenant le mélange dans la glace. Au bout d'une heure on y ajoute de nouveau de l'acide sulfurique à 66°, on agite de nouveau en refroidissant. Le mélange projeté dans l'eau a été épuisé à l'éther; la solution étherée lavée au bicarbonate, puis distillée, a laissé un résidu de 10 gr. Par distillation, il a été impossible d'isoler d'autres produits que qu'un peu de citral et des portions bouillant au-dessus de 20 mm.; la majeure partie était constituée par des produits de polymérisation plus avancés.

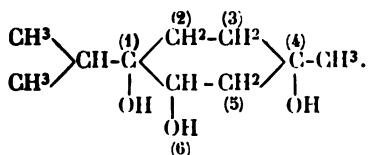
La transformation de cet alcool en cymène permet d'établir la structure. Étant donné le citral :



Sous l'influence de l'acide sulfurique il se forme une soudure entre les 3 et 8 et l'on obtient l'alcool isomère du citral représenté par la formule :



Supposant ensuite que cet alcool est soumis à l'action de l'hydrogène ou d'un agent déshydratant quelconque, il doit donner l'alcool triatomique ou mentanetriol, représenté par la formule :



La déshydratation se faisant ensuite entre les atomes 1-2, 4-3, on obtient le paracymène.

Il est donc que la transformation du citral en cymène est assez facile, ce qui explique d'ailleurs les rendements assez faibles qu'on obtient dans cette transformation.

Action des réducteurs sur le citral.

La réduction du citral a été étudiée par Tiemann (*Ber.*, 1899, p. 279), qui a annoncé avoir obtenu du géraniol en faisant agir le sodium en présence d'alcool.

Comme il peut exister deux isomères stéréochimiques du citral et par suite du géraniol, j'ai tenté la préparation d'une certaine quantité de l'alcool correspondant au citral, afin de m'assurer que cet alcool est bien identique au géraniol extrait des diverses essences qui le contiennent.

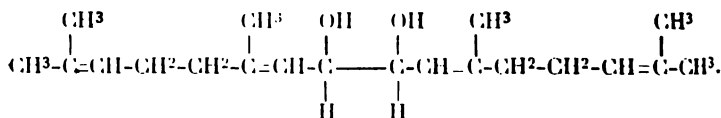
Ce serait la confirmation du fait généralement admis que le géraniol, quelle que soit sa provenance, fournit par oxydation un même citral, identique à celui qui existe dans l'essence de lemongrass, l'essence de citron et certaines essences d'eucalyptus.

Le sodium et l'alcool, indiqués par Tiemann, ne m'ont pas donné de bons résultats; j'ai fait des essais avec l'amalgame de sodium, qui ne m'ont pas réussi davantage. J'ai opéré dans les conditions les plus variées : en solution neutre, acide ou alcaline, et dans tous les cas les résultats ont été les mêmes : formation de produits à point d'ébullition variant de 185 à 210° sous 25 mm., dont il a été impossible d'extraire une substance bouillant à point fixe. Impossible également d'isoler des quantités assez grandes de géraniol pour en faire une étude.

J'ai donc abandonné cette méthode et je me suis adressé au zinc comme réducteur. Ce dernier réactif m'a donné des résultats très nets, et il s'est formé un glycol non saturé résultant de condensation et fixation d'hydrogène sur deux molécules du citral.

Glycol du citral

(tétraméthyl-2.6.11.15-octodéca-tétrène-2.6.10.14-diol-8.9)



Dans un flacon de 5 litres on verse 500 gr. de citral, puis 1,250 gr. d'un mélange de parties égales d'acide acétique cristallisable et d'alcool. On ajoute ensuite de l'eau distillée jusqu'à commencement de trouble. Le liquide a été additionné de 400 gr. de zinc en feuilles très minces. Au bout de quelques minutes le flacon s'échauffe, on le refroidit; on constate qu'il ne se dégage aucune bulle de gaz, et que le zinc se dissout assez rapidement. Au bout

3 heures il se sépare une légère couche huileuse qui surnage. la fait disparaître en ajoutant 500 gr. du mélange à 1 partie cool pour 1 partie d'acide acétique. Le lendemain on est ore forcé d'ajouter 500 gr. du même mélange; le surlendemain étend d'eau, puis on décante. La couche renfermant le citral est se à plusieurs reprises à l'eau pour enlever toute trace d'acétate zinc. Cette couche pèse 375 gr. Les 126 gr. manquant étaient lement disséminés dans le grand volume d'eau de lavage, qui t de 20 à 25 litres à la fin de l'opération. Après rectification dans ide on a obtenu : 10 gr. avant 110° sous 25 mm.; 50 gr. de 110 à ° sous 25 mm.; 22 gr. de 145 à 165° sous 22 mm., et finalement gr. de 200 à 220° sous 20 mm.

a dernière portion distillée fournit environ 155 gr. de produit sant de 203 à 205° sous 15 mm.

le produit est un alcool, car il dissout le sodium avec dégagement hydrogène. Il répond à la formule $C^{30}H^{34}O^2$.

Analyse. — Calculé pour $C^{30}H^{34}O^2$, C, 78,43; H, 11,11 — trouvé : C, 78,50; H, 11,24 — (II) C, 78,97; H, 11,25. Densité, 0,934 à 0°. lice de réfraction Nd, 1,500 à 14°. Poids moléculaire pris dans le zène, 308,3. Théorie, 306.

Sous l'influence du zinc et de l'acide acétique, le citral qui con- nt le groupement $=CH-COH$ de l'acroléine a doublé sa molé- le en fournissant un glycol non saturé suivant le mécanisme qui té signalé pour la première fois par M. Griner dans sa thèse- vant la Faculté des sciences de Paris et qui lui a donné le divinyl- col en partant de l'acroléine. Le glycol du citral répond donc à formule indiquée ci-dessus, c'est le tétraméthyl-2.6.11.15-octo- ca-tétrène-2.6.10.14-diol-8.9.

La formation de ce glycol est une confirmation de plus de la posi- n attribuée aux doubles liaisons dans la molécule du citral.

89. — Condensation du citral avec l'acide cyanacétique; par M. A. VERLEY.

4. Fiquet (thèse de Paris, 1892) a montré que les aldéhydes se densent avec l'acide cyanacétique pour donner des acides cya- rylliques substitués, qui, par perte subséquente d'acide carbo- ue, fournissent les nitriles acryliques correspondants. Le citral it des mêmes propriétés que les autres aldéhydes.

mand on chauffe molécule à molécule le citral avec l'acide cya- étique, il se déclare vers 110° une réaction assez vive avec

dégagement d'acide carbonique; mais à cette température l'acide cyanacétique en excès, qui est un acide énergique, polymérise la plus grande partie du citral et du nitrile cherché, de sorte que les rendements obtenus sont très faibles.

Afin de parer à cet inconvénient, j'opère la condensation en présence d'une amine tertiaire, telle que la pyridine, qui annule la fonction acide.

La condensation s'opère dans ces conditions d'une façon plus régulière et à une température plus basse.

On chauffe au bain d'huile 65 gr. d'acide cyanacétique, 100 gr. de citral et 52 gr. de pyridine dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, puis d'un tube abducteur relié à un flacon harbotteux contenant de l'acide sulfurique destiné à absorber la pyridine, et d'un tube à potasse destiné à retenir l'acide carbonique.

La réaction commence à 95°. Entre 100 et 110° le dégagement d'acide carbonique est très régulier, il cesse lorsque l'augmentation de poids sur les tubes à potasse accuse une absorption à peu près correspondante à la quantité théorique.

A ce moment, le contenu du ballon est repris par l'éther et la solution éthérée, lavée d'abord avec une solution d'acide sulfurique pour enlever la pyridine, puis à l'aide d'une lessive de soude faible est concentrée au bain-marie.

Le résidu de la distillation de l'éther, fractionné dans le vide, passe en grande partie de 150 à 170° sous 25 mm.

Au-dessus de 170° la température monte rapidement et le contenu du ballon se résinifie. Si on repasse la portion de 150 à 170° la plus grande partie bout de 152 à 155° sous 25 mm., mais il est impossible d'obtenir un point fixe, le nitrile se polymérisant à chaque distillation. Il répond à la formule $C^{12}H^{17}Az$ du citrydène-acétonitrile.

Analyse. — Calculé pour $C^{12}H^{17}Az$: C, 82,28; H, 9,72; Az, 8, — trouvé : C, 82,26; H, 9,90; Az, 8,20.

Son odeur très particulière rappelle celle de la pseudo-ionone. L'action des acides étendus ne fournit pas le dérivé cyclique correspondant à l'ionone, les acides concentrés le résinifient à froid.

N° 90. — Condensation du citral avec l'acide malonique; par M. A. VERLEY.

Le citral se condense avec l'acide malonique en présence de pyridine. Ici, la réaction se passe d'une manière un peu diffé-

que dans le cas de l'acide cyanacétique ; il se forme en même temps l'acide citrylidène acétique et l'acide citrylidène malonique.

On chauffe au bain d'huile molécules égales de citral, de pyridine et l'acide malonique.

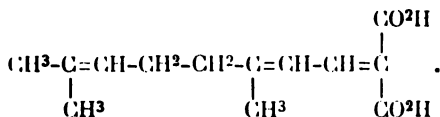
Le dégagement d'acide carbonique est très actif de 100 à 110° et se termine à 120° au bout d'une heure et demie. On recueille 33 gr. d'acide carbonique au lieu de 44 exigés par la théorie.

Le contenu du ballon délayé dans l'éther est agité avec une solution d'acide sulfurique pour enlever la pyridine. L'éther se remplit immédiatement d'une bouillie de petits cristaux blancs qui sont recueillis sur un filtre et lavés dans l'éther dans lequel ils sont insolubles.

La solution filtrée est alors épuisée par une lessive alcaline qui dissout l'acide citrylidène acétique. Cet acide précipité de sa solution alcaline est recueilli par l'éther, il bout dans le vide vers 170° en se résinifiant en partie.

Analyse. — Calculé pour $C^{12}H^{14}O^2$: C, 71.22 ; H, 9.27 — trouvé : C, 73.38 ; H, 9.60.

Acide citrylidène malonique



Les cristaux insolubles dans l'éther, qui se forment immédiatement lorsqu'on enlève la pyridine à l'éther par un acide, après la réaction précédente, sont constitués par l'acide citrylidène malonique. Ils fondent à 189° à l'état brut et à 191° après une cristallisation dans l'eau légèrement acidulée.

Analyse. — Calculé pour $C^{12}H^{18}O^4$: C, 65.54 ; H, 7.56 — trouvé : C, 65.18 et 65.41 ; H, 7.60 et 7.89.

Cet acide est insoluble dans l'éther, dans l'éther de pétrole, assez soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool d'où il se dépose par refroidissement sous forme de petits prismes contournés.

Il est très stable vis-à-vis de l'action de l'acide sulfurique et de la potasse concentrée ; il perd de l'acide carbonique à une température supérieure à celle de son point de fusion en donnant de l'acide citrylidène acétique.

Il est important de noter que dans la réaction du citral sur l'acide

malonique les deux réactions de condensation prennent naissance en même temps et non simultanément, comme on serait tenté de le croire tout d'abord. D'une part, la condensation pure et simple d'une molécule de citral avec une molécule d'acide malonique, il se forme l'acide citrylidène malonique et cet acide, une fois formé, ne perd pas d'acide carbonique pour donner l'acide citrylidène acétique.

Ce dernier acide se forme, de son côté, par la condensation du citral avec l'acide acétique à l'état naissant qui provient de la décomposition de l'acide malonique lui-même.

On constate, en effet, qu'il se forme toujours une quantité assez importante d'acide acétique dans la réaction et qu'une partie du citral reste libre.

On observe également que si l'on fait la condensation en vacuo pour entraver la dissociation de l'acide malonique, le rendement en acide citrylidène malonique est beaucoup plus élevé.

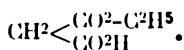
Partant de ce principe, les meilleures conditions que j'ai trouvées pour obtenir un bon rendement en acide citrylidène malonique sont les suivantes :

On chauffe en autoclave pendant 6 heures à la température 110° : 132 gr. de citral, 79 gr. de pyridine et 104 gr. d'acide malonique. La pression monte à 5 atmosphères.

On obtient de la sorte, avec les proportions indiquées, 62 gr. d'acide cristallisé et 50 gr. d'acide huileux (acide citrylidène acétique).

A cause de l'insolubilité complète de cet acide dans l'éther et sa grande facilité de cristallisation, l'acide citrylidène malonique est le dérivé du citral le plus avantageux pour caractériser ce dernier. En effet, l'acide citryl-naphtoeinchonique de Dœbner est difficile à préparer et la semi-carbazone du citral ne présente point de point de fusion fixe.

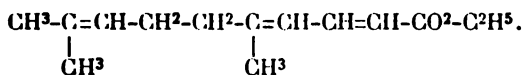
Condensation du citral avec le malonate acide d'éthyle.



On met en présence molécules égales de malonate acide d'éthyle, citral et pyridine.

Leur action commence à 95° et se termine à 100°. Le contenu du ballon, dissous dans l'éther, est soumis à un traitement identique à celui qui a été indiqué pour la condensation de l'acide cyanurique. Il donne à la distillation dans le vide un corps passant en

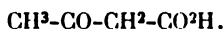
160-162 sous 24 mm. et qui répond à la formule du citrylidène octate d'éthyle.



Analyse. — Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{O}^2$: C, 75.68 ; H, 9.90 — trouvé : C, 75.12 ; H, 10.01. Il a l'odeur de la pseudo-ionone.

Si on le fait bouillir au réfrigérant ascendant avec une solution d'acide sulfurique étendu, l'éther est saponifié et on n'obtient pas l'isomère cyclique correspondant.

Condensation du citral avec l'acide acétyl-acétique.



On chauffe comme précédemment molécules égales de citral, pyridine et acide acétyl-acétique. Il se dégage de l'acide carbonique à la température de 90° et il se forme dans cette réaction de la pseudo-ionone facile à caractériser.

Sur la nature du citral. — Afin de déterminer si le citral est une espèce chimique unique, j'ai fait une série de recherches basées sur les propriétés de l'acide citrylidène malonique, qui s'obtient facilement, comme je l'ai montré, par condensation du citral avec l'acide malonique.

Essence de lemon-grass. — 400 gr. de cette essence m'ont donné 110 gr. d'acide solide insoluble dans l'éther. Cet acide, cristallisé dans l'eau alcoolisée, a fourni à la 2^e cristallisation 70 gr. fondant à 191°. Cristallisés de nouveau, ces 70 gr. ont présenté exactement le même point de fusion. Les eaux-mères alcooliques concentrées à moitié ont fourni par refroidissement une certaine quantité de cristaux fondant à 189°. Après une 2^e concentration j'ai obtenu des cristaux fondant à 158°. Une 3^e concentration a laissé déposer des cristaux fondant à 122°.

Ces cristaux fondant à 122°, recristallisés de nouveau, ont présenté le même point de fusion.

Finalement, en fractionnant toutes les proportions intermédiaires, l'acide citrylidène malonique provenant du lemon-grass se scinde en deux portions :

La portion la plus importante fond à 191° et une autre beaucoup plus faible fond à 122°.

Ce dernier acide est soluble dans l'eau et l'alcool, assez soluble dans l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole.

L'analyse a donné les chiffres suivants : Trouvé : (1) C, 67.28 ;

H, 9.44 — (II) C, 67.80; H, 9.27. — Calculé pour $C^{15}H^{24}O^4$: (67.16; H, 8.92. Cet acide correspond à une aldéhyde homologue du citronellal.

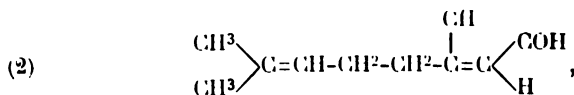
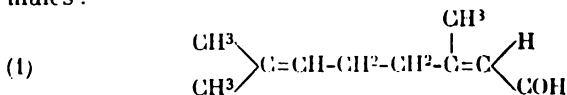
Je n'ai pas réussi à isoler cette aldéhyde de la formule $C^{14}H^{22}$ qui paraît accompagner en petite quantité le citral dans l'essence lemon-grass. Il est possible que ce soit grâce à sa présence. Messieurs Barbier et Bouveault aient trouvé une différence qu'ils signalent dans le point de fusion des semi-carbazones citral, ce qui leur fait croire à la présence de 2 stéréomères.

Je crois, au contraire, que l'aldéhyde de la formule $C^{14}H^{22}O$ est une espèce unique, quelle que soit sa provenance. En effet, j'ai la condensation avec l'acide malonique du citral extrait de l'essence de citron, du citral obtenu par l'oxydation du géraniol et j'ai obtenu le même corps fondant à 191° .

D'autres faits viennent encore appuyer cette assertion. Si l'on traite, par exemple, le citral de l'essence de lemon-grass par un alcali, de manière à le transformer partiellement en méthylheptanone et aldéhyde éthylique, on peut extraire du résidu une aldéhyde qui fournit le même acide malonique substitué fondant à la même température que précédemment.

Si le citral était un mélange de deux stéréo-isomères, il est probable que l'un d'eux se détruirait plus facilement par l'action de la potasse et les propriétés de l'autre isomère seraient plus apparentes dans la partie non transformée.

J'ai fait les mêmes observations en transformant partiellement le citral en alcool cyclique isomère par l'action de l'acide sulfurique et ici il est plus évident encore, si l'on développe les isomères :



que l'un des deux isomères (1) stéréochimiques doit se transformer plus aisément en alcool cyclique, que l'autre isomère (2), et conséquemment laisser un résidu plus riche en ce dernier isomère.

Dans ce cas comme dans les précédents le produit de condensation fondait à la température de 191° .

(Travail fait au laboratoire de la Société des parfums, à Courbeville.)

N° 91. — Sur les aldéhydes isomères de l'essence de lemon-grass ; par M. L. BOUVEAULT.

Les recherches que nous avons publiées, M. Barbier et moi, en 1895-1896, au sujet des aldéhydes isomères contenues dans l'essence de lemon-grass, ont été le point de départ de travaux importants de M. Ziegler et Stiehl, d'une part, de M. Tiemann et ses élèves, de l'autre. Frappé de certaines objections faites à nos précédents travaux, je me suis livré à quelques recherches complémentaires que je demande la permission d'exposer ici avec les conséquences qu'elles comportent.

Nous avons, M. Barbier et moi, obtenu dans l'action de la semicarbazide sur l'essence de lemon-grass, trois semicarbazones fondant à 171, 135 et 160°, cette dernière en trop petite quantité pour pouvoir l'étudier. Nous en avons conclu qu'il existait dans cette essence au moins deux aldéhydes différant entre elles, soit par le déplacement d'une double liaison (*C. R.*, t. 121, p. 1161), soit par une isomérisie stéréochimique éthylénique (*C. R.*, t. 122, p. 844).

Après avoir nié l'individualité chimique de nos semicarbazones et avoir tenté d'expliquer les phénomènes observés par nous par une stéréo-isomérisie due à l'azote (*D. ch. G.*, t. 31, p. 821); M. Tiemann admet aujourd'hui (*D. ch. G.*, t. 32, p. 121) l'une des deux explications que nous avons proposées, c'est-à-dire l'existence, dans l'essence en question, de deux aldéhydes stéréo-isomères qu'il nomme *citral a* et *citral b*; nous avons dit *citral stable* et *citral instable*.

Les expériences auxquelles je me suis livré ont porté sur l'étude des semicarbazones de lemonals, d'origine diverse, semicarbazones préparées par des procédés variés, donnant des résultats différents. Je me suis servi, pour effectuer la séparation des semicarbazones isomères, qui prennent naissance simultanément, du procédé employé par nous lors de nos premières recherches et qui n'a été publié que sommairement (*C. R.*, t. 121, p. 1154).

Séparation des semicarbazones isomères. — Le produit brut de l'action de la semicarbazide, lavé et séché, est finement pulvérisé et soumis à des épuisements répétés avec de l'éther à 65° bouillant. Le liquide, filtré à chaud, abandonne par refroidissement des cristaux fondant à 135°; les eaux-mères éthérées concentrées fournissent encore le même produit. Il reste sur le filtre une semicarbazone qu'on lave au même dissolvant, jusqu'à ce que son point de fusion atteigne 160°. On la fait alors cristalliser dans l'al-

cool qui l'abandonne par refroidissement sous forme de belles lamelles, fusibles à 171°, assez solubles à chaud, presque insolubles à froid dans l'alcool, pratiquement insolubles dans l'éther.

Les eaux-mères alcooliques concentrées laissent déposer des aiguilles fondant à 160° dont le point de fusion peut être élevé à 164° par une seconde cristallisation. Ce produit est plus soluble dans l'alcool que le précédent; il est très légèrement soluble dans l'éther.

Quand on soumet à ce procédé de séparation le mélange semicarbazones provenant d'aldéhydes d'origines diverses : celui de l'essence de citron, aldéhyde de l'oxydation du licaréol ou géraniol, essence de lemon-grass, etc., ou d'une même aldéhyde dans des conditions différentes, on arrive toujours aux mêmes produits, mais en des proportions très diverses.

Influence du mode de préparation de la semicarbazone. — J'ai effectué la condensation par trois procédés différents :

1° En traitant l'aldéhyde en solution hydroalcoolique par un mélange équimoléculaire de chlorhydrate de semicarbazide et de chlorure de sodium (milieu acétique);

2° En additionnant, comme l'indique M. Tiemann, d'une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide, une solution d'aldéhyde dans l'acide acétique cristallisable (milieu chlorhydrique);

3° A l'aide d'une solution hydroalcoolique de semicarbazide (milieu neutre). J'obtiens cette solution en traitant le sulfate de semicarbazine en solution aqueuse (1 mol. pour 1 litre) successivement par 1/2 mol. de carbonate de potassium, puis par 1 mol. de chlorure de sodium, attendant 24 heures, puis précipitant le sulfate de potassium par l'alcool.



Après avoir filtré à la trompe, j'étends d'alcool jusqu'à 1,5 pour 1 mol.

Dans tous les cas, le mélange de liqueurs semicarbaziques d'aldéhyde est abandonné à froid pendant 24 heures. La semicarbazone précipitée par l'eau est filtrée à la trompe, lavée avec de l'eau, séchée à l'eau et, enfin, traitée comme les autres semicarbazones de l'indiquer.

J'ai soumis successivement à ces trois traitements un échantillon de citral très pur que je dois à l'obligeance de M. Stiehl.

Le procédé n° 3 m'a fourni 10 0/0 environ de cristaux fondant à 171°; le reste fondait à 135°.

Le procédé n° 1, le seul que j'aie employé dans les recherches

commun avec M. Barbier, m'a donné presque exclusivement fondant à 135° , avec une trace fondant à 171° .

dé de M. Tiemann m'a fourni une forte proportion de one cristallisé en aiguilles et fondant à 164° (60 à 70 0/0), dait à 135° . Il est à peine nécessaire de dire que cette one fondant à 164° est identique aux aiguilles fondant rites dans notre premier travail, et dont on obtient des xtrêmement faibles, quand on opère la préparation par s 1 ou 3 et la séparation au moyen de l'éther.

ement de la semicarbazone fondant à 135° . — M. Tie-ncé que la semicarbazone, fusible à 136° , est un mélange itres. En faisant un mélange contenant 94-90 0/0 d'ai-10 0/0 de lamelles, il a obtenu un produit fondant à

carbazone, fusible à 135° , possède en apparence une e homogénéité cristalline qui n'est pas altérée quand on illiser par refroidissement dans l'éther, le benzène ou eux, dissolvants dans lesquels elle est infiniment plus ne le sont ses deux isomères. Dissoute à chaud dans ique, elle s'en dépose sans modification; mais une urée à froid, soumise à l'évaporation lente, abandonne de cristaux, des lamelles enchevêtrées recouvertes de ères formées d'aiguilles groupées concentriquement. s sont assez solubles dans l'éther, les petites sphères le ; les points de fusion de ces deux sortes de cristaux nts. J'aurais pu, sans doute, en triant les cristaux avec e soin et les faisant recristalliser séparément, arriver : produit primitif en ses composants. Les expériences ivre m'en ont dispensé; je me suis contenté de cons- homogénéité de la semicarbazone fondant à 135° .

ré le mélange indiqué par M. Tiemann et je l'ai soumis édé de séparation; j'ai retrouvé insoluble dans l'éther it ce que j'avais mis de semicarbazone fusible à 164° ; illé, a abandonné par refroidissement une faible quan-carbazone fusible à 135° . Je n'ai pas retrouvé de semi-usible à 171° .

érience m'a montré que le produit fondant à 135° était ange, mais en des proportions bien différentes de celles ar M. Tiemann.

dissous dans l'alcool bouillant 1 gr. de chacune des arbazones (164 et 170°); il s'est déposé par refroidisse-0 centigr. de lamelles qui, après une nouvelle cristal-

lisation, fondaient à 171°. Les eaux-mères alcooliques concentrées ont laissé déposer des aiguilles en quantité notablement plus faible. Le résidu, évaporé à sec, se dissolvait aisément dans l'éther chloroformique, qui, par refroidissement, abandonne le produit fusible à 135° (point de 0^{gr},50) avec tous ses caractères.

On peut conclure de là que ce produit est un mélange en proportions déterminées des deux isomères fondant à 164 et 171°. Les proportions auxquelles m'ont conduit mes expériences sont : pour 1 gr. de semicarbazone en lamelles, 1^{gr},5 à 2 gr. d'isomère en aiguilles. La combinaison n'est, d'ailleurs, pas totale ; si les deux isomères sont en proportion peu différente, ils coexistent en solution avec la forme mélangée ; si, au contraire, l'un est en grand excès par rapport à l'autre, il se sépare seul à l'état de pureté, le second restant dans les eaux-mères sous forme de mélange fondant à 135°.

Le lémonal (cital) n'est pas un corps homogène. — En traitant le citral de M. Stiehl par la semicarbazide, j'ai obtenu environ 10 0/0 fondant à 171° et 90 0/0 fusible à 135° : étant donnée la composition de ce dernier produit, j'en conclurai que la semicarbazone obtenue était formée de 60 à 65 0/0 d'isomère fondant à 164° et de 40 à 45 0/0 d'isomère fusible à 171°.

Le procédé en liqueur acétique ne m'a presque donné que du mélange fusible à 135° ; la semicarbazone brute contenait donc 60 0/0 d'isomères en aiguilles contre 40 0/0 d'isomère en lamelles.

Le procédé de M. Tiemann m'a donné 70 0/0 fusible à 164°, et 30 0/0 fusible à 135° ; le mélange primitif contenait donc 85-90 0/0 fondant à 164° et 10-15 0/0 fondant à 171°.

Comparons ces résultats ; en solution acétique, la quantité d'isomère fondant à 164° qui prend naissance est plus grande que quand on opère en solution neutre ; elle devient tout à fait prédominante quand on opère en solution chlorhydrique, comme le fait M. Tiemann. L'acide chlorhydrique libre a une influence manifeste, que si l'on opère la réaction à la température du bain marie, on n'obtient que du cymène.

Si le lémonal constitue un corps unique et si l'isomérisation des semicarbazones est due à la stéréochimie de l'azote, on conçoit bien que les proportions des deux isomères puissent dépendre des conditions dans lesquelles on opère ; mais, en revanche, elles doivent être absolument indépendantes de l'origine de l'aldéhyde employé. Des lémonals d'origines diverses, mais purs, traités d'une manière identique, doivent fournir des mélanges de semicarbazones à proportions identiques.

et le contraire qui a lieu. En opérant sur le citridoral de j'ai obtenu avec la semicarbazide des proportions de tant à 171° beaucoup plus fortes qu'avec le citral. D'autre opérant sur du citral purifié d'une certaine manière à disulfite, ou provenant de l'oxydation du géraniol dans ions spéciales, M. Tiemann a obtenu, en solution acétique, re fusible à 164° presque pur.

donc qu'il existe dans l'essence de lemon-grass deux somères : lémonal stable et lémonal instable de Barbier ult, ou *citral a* et *citral b* de Tiemann. La seule modifi- ire à nos précédentes observations, c'est que le lémonal espond à la semicarbazone fondant à 164°, et non pas au ndant à 185°, l'aldéhyde instable ayant toujours pour zone celle qui fond à 171°.

(Travail fait à l'Institut chimique de Lille.)

— Sur la nature de l'isomérisie des deux lémonals
(citrala); par M. L. BOUVEAULT.

rmations réciproques des deux lémonals. — J'ai fait le mémoire précédent que l'existence de deux citrals ans l'essence de lemon-grass était nécessaire pour expli-énomènes auxquels elle donne lieu.

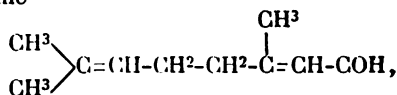
ons montré, il y a longtemps, M. Barbier et moi, que es aldéhydes (lémonal instable) était transformée dans les acides minéraux forts; cette transformation, que ; crue intégrale, n'est en réalité que partielle, mais elle rquée.

carbazone fondant à 171°, qui correspond au citral ins- nère par les acides minéraux un mélange des deux v- semicarbazone fusible à 164° (citral stable) devait donc sa décomposition une aldéhyde unique. J'ai opéré sur produit, mais je n'ai obtenu qu'une très petite quantité et pas du tout d'aldéhyde. Cette semicarbazone semble prêter du tout à la régénération de son aldéhyde, ce qui ie, au point de vue chimique, de son isomère.

al *b* se transforme en citral *a* par les acides, inversement se transforme en citral *b* sous l'influence des agents : fait important a été mis en lumière par M. Stiehl (*Journ. Ch.*, t. 58, p. 93), dont le citridoral est beaucoup plus e citral en citral *b*; il a été depuis confirmé par M. Tie-

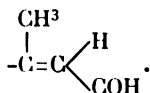
Ces transformations réciproques des deux aldéhydes me permettent d'abandonner les deux désignations de citral stable et citral instable, puisque leur stabilité dépend du milieu. Il vaut mieux employer les lettres *a* et *b* qui ne préjugent rien. Elles peuvent même être utiles au point de vue mnémotechnique : citral *a* si restant stable en présence des acides et *b*, stable en présence des bases.

Nature de l'isomérisie. — Les deux lémonals peuvent avoir la même formule commune

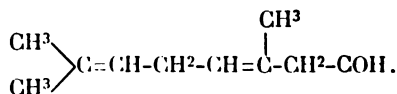


Octadiène 2.6-diméthyl-2.6-ol-8.

et présenter la stéréo-isomérisie éthylénique à cause du groupe

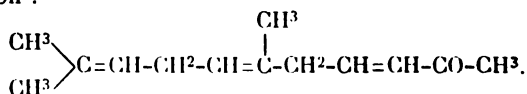


Il est possible aussi que cette formule appartienne seulement au lémonal *a*, le lémonal *b* étant représenté par le schéma :



Octadiène 2.5-diméthyl-2.6-ol-8.

La pseudo-ionone prenant naissance en liqueur alcaline le citral *b* est le plus stable provient de la condensation, non pas du citral *a* avec l'acétone, mais bien du citral *b*; elle aurait alors la constitution :



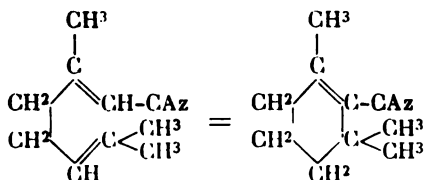
Il n'existait pas, en 1896, d'expériences permettant de faire un choix entre l'isomérisie stéréochimique et l'isomérisie de position. Actuellement encore ce choix ne peut pas être fait avec une certitude absolue, mais il y a des raisons sérieuses qui me font préférer la seconde hypothèse.

1° On ne connaît pas encore d'aldéhyde possédant en fait la stéréo-isomérisie éthylénique, quoiqu'un grand nombre soient théoriquement susceptibles de la posséder. Le lémonal en fournirait le premier exemple. Ainsi l'aldéhyde crotonique, préparé

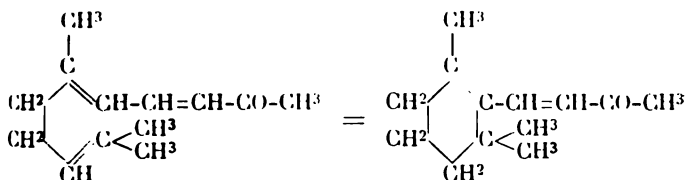
l'isomérisation de l'aldéhyde ordinaire au moyen du carbonate de sodium, est un composé unique, donnant une seule semicarbazone, bien cristallisée et fusible à 200°. M. Charon est arrivé à la même conclusion en montrant qu'elle ne fournit que de l'acide benzoïque ordinaire par oxydation au moyen de l'oxyde d'argent (R., t. 122, p. 535).

Si l'on admet pour la pseudo-ionone la formule généralement adoptée, on voit que ce corps ne diffère du nitrile gérannique que par le changement de CAz en $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}^3$.

Or, après l'action de l'acide sulfurique, la pseudo-ionone est devenue ionone et le nitrile gérannique, *nitrile isogérannique*; ils ont survécu intacts : celui-ci son groupe CAz, celui-là son résidu $\text{I}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}^3$. L'isomérisation s'est donc passée pour chacun d'eux dans le reste de la molécule; or, ces deux restes sont identiques, on ne comprendrait pas que, dans des conditions identiques, s'isomérisant toutes les deux, ils s'isomérisassent différemment. C'est ainsi que nous avons raisonné, M. Barbier et moi, quand, représentant l'isomérisation du nitrile isogérannique par le schéma :



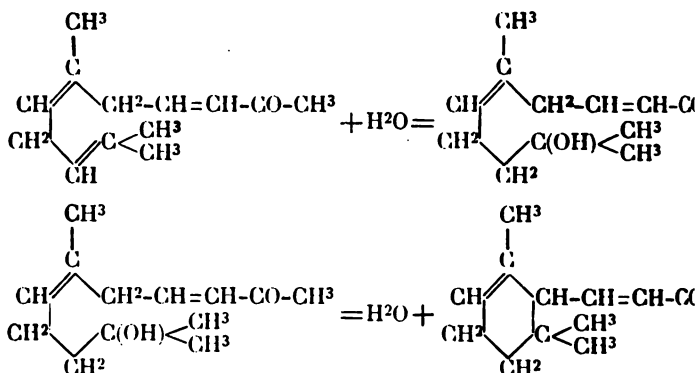
est actuellement au-dessus de toute discussion, nous représentons l'isomérisation de la pseudo-ionone par le schéma analogue :



Or, M. Tiemann a fait voir que les produits d'oxydation de l'ionone n'étaient pas les mêmes que ceux des composés isogéranniques; il a été amené à proposer pour l'ionone une autre formule différant de la nôtre par la place de la double liaison qui, d'après lui, se serait déplacée au moment de la fermeture de la chaîne.

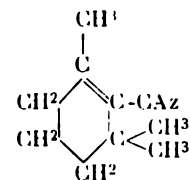
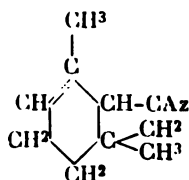
Les raisons données par M. Tiemann à l'appui de sa nouvelle formule semblent très sérieuses; je ne ferai aucune difficulté pour l'accepter, mais je m'explique moins facilement le déplacement

de double liaison que subit la pseudo-ionone, tandis que le **m** gérannique y échappe, tout en se trouvant dans des conditions similaires. Cette anomalie disparaît, la différence des produits d'addition de l'ionone et des composés isogéranniques s'explique, si la pseudo-ionone possède la formule que nous avons proposée plus haut; l'isomérisation se fait alors, par le même procédé dont nous avons démontré la réalité dans notre travail sur les composés isogéranniques.



Cette dernière formule est bien celle qui a été récemment proposée par M. Tiemann.

3° Les deux lémonals existent tous les deux dans l'essence de lemon-grass, l'oxime que l'on obtient doit être un mélange de deux isomères, de même que le nitrile qui en dérive. Quant au **m** isogérannique, il constituera un produit homogène si l'isomérisation des deux aldéhydes est d'ordre stéréochimique; dans le cas contraire, il sera un mélange de deux nitriles.

Correspond au citral *a*.Correspond au citral *b*.

Ce nitrile est un mélange, car, par hydratation au moyen de potasse alcoolique à 180°, il donne non pas une, mais deux substances isomères, très différentes l'une de l'autre (*Bull.*, t. 15, p. 1). Cette isomérisation, qui nous a paru inexplicable au moment où nous l'avons observée, s'explique ainsi très aisément.

Conclusions. — L'essence de lemon-grass contient deux aldéhydes isomères de composition $C^{10}H^{16}O$; l'une d'elles, *lémonal b*, forme une semicarbazone fondant à 174° , les acides la transforment partiellement dans l'autre, *lémonal a*, dont la semicarbazone fond à 164° et que les bases transforment partiellement en la première. Le citral *a* est plus abondant que le citral *b* dans l'essence de lemon-grass.

Il n'est pas démontré que cette isomérisation ne soit pas de nature tautomérique, mais il semble très vraisemblable qu'il y a là une isomérisation purement chimique, due au déplacement d'une double liaison.

(Travail fait à l'Institut chimique de Lille.)

93. — Action décomposante de l'eau sur les hémamines ;
par MM. P. CAZENEUVE et P. BRETEAU.

Dans les recherches sur les propriétés du pigment ferrugineux du sang et sur ses produits de décomposition, on paraît avoir négligé, jusqu'à ce jour, un fait d'observation très important : l'action décomposante de l'eau bouillante.

Se produit-il là un dédoublement régulier, ou simplement une altération impossible à exprimer par une équation ? Nous ne saurions encore le dire. Le fait n'en est pas moins évident et peut expliquer, partiellement du moins, les incertitudes qui règnent dans les appréciations des chimistes sur la composition de l'hématine.

Cette altération de l'hématine par l'eau bouillante a lieu sur le filtre, sans qu'il soit nécessaire de la faire bouillir au sein de l'eau pendant un certain temps.

Nous trouvons la preuve de cette altération dans l'insolubilité dans l'eau ammoniacale, à froid, de l'hématine soumise à l'action de l'eau chaude et séchée à 135° , tandis que l'hématine, lavée à l'eau froide, à l'alcool et à l'éther et séchée à 135° , se dissout avec une grande facilité.

Nous trouvons ensuite cette preuve d'altération dans l'analyse élémentaire de l'hématine ainsi traitée.

Bien entendu, nos analyses ont porté sur l'hématine lavée à l'eau bouillante, sur un filtre, pendant une heure ou deux, sans nous réoccuper d'épuiser cette action décomposante, comme nous aurions pu le faire par une ébullition prolongée au sein de l'eau.

Le produit analysé, comme dans le cas de l'hématine inaltérée, a été séché à 135° préalablement.

Voici les chiffres obtenus, en centièmes :

a) *Hématine altérée du sang de bœuf.*

	I.	II.	Moyenne.
C.....	61.55	61.84	61.70
H.....	4.30	4.48	4.39
Az.....	7.85	7.75	7.80
Fe.....	"	"	8.10

b) *Hématine altérée du sang de cheval.*

	I.	II.	Moyenne.
C.....	63.40	63.88	63.64
H.....	5.13	5.18	5.15
Az.....	6.27	6.22	6.25
Fe.....	"	"	8.42

c) *Hématine altérée du sang de mouton.*

	I.	II.	Moyenne.
C.....	62.49	62.38	62.43
H.....	4.87	4.84	4.85
Az.....	6.20	6.54	6.37
Fe.....	"	"	8.70

Le tableau suivant met en relief le sens de l'altération :

		C.	H.	Az.
Hématine	{ pure	64.68	5.33	9.02
de sang de bœuf	{ lavée à l'eau chaude.	61.70	4.39	7.80
Hématine	{ pure	64.37	5.38	10.11
de sang de cheval	{ lavée à l'eau chaude.	63.64	5.15	6.25
Hématine	{ pure	64.24	5.32	9.41
de sang de mouton	{ lavée à l'eau chaude.	62.48	4.85	6.37

Le fait saillant qui se dégage de cette action de l'eau boui est un phénomène d'oxydation faisant baisser le pourcentage autres éléments. Cette oxydation s'accompagne sans doute de duits éliminés entrant en solution dans l'eau.

Cette action décomposante de l'eau chaude mérite d'être approfondie pour en mieux saisir la signification.

**N° 94. — Sur la solanine; par MM. P. CAZENEUVE
et B. BRETEAU.**

De nombreuses divergences règnent sur la composition solanine et sur ses propriétés.

Après Zwenger et Kind (1), la solanine extraite des germes de pomme de terre fondrait à 240° et donnerait à l'analyse élémentaire :

$$C = 60.21; \quad H = 8.28; \quad Az = 1.63;$$

correspondant à la formule $C^{43}H^{74}AzO^6$.

Letzinsky (2) donne le même point de fusion : 240°, avec les résultats suivants :

$$C = 61.02; \quad H = 8.47; \quad Az = 3.39;$$

correspondant à la formule $C^{51}H^{85}AzO^7$.

Hilger (3) donne comme point de fusion 235° et aurait obtenu :

$$C = 59.40; \quad H = 10.30; \quad Az = 1.65;$$

résultats qui le conduisent à la formule $C^{49}H^{87}AzO^{15}$.

Enfin, Firbas (4) a trouvé comme point de fusion 244°, et comme résultats d'analyse :

$$C = 61.24; \quad H = 9.13; \quad Az = 1.37;$$

il adopte la formule $C^{53}H^{93}AzO^{18}$.

L'équation de dédoublement de la solanine en solanidine et glucose est entachée des mêmes incertitudes.

La solanidine elle-même a reçu diverses formules.

Nous avons pensé que le mode de préparation, plus ou moins vicieux, suivi par les chimistes amenait des altérations de la solanine.

De là des résultats d'analyse profondément différents.

Nous nous sommes arrêtés au mode d'extraction suivant, qui nous a paru propre à ménager la nature de ce principe immédiat, quelque altérable qu'il fût.

Des germes de pomme de terre, ne dépassant pas 10 cent. de longueur et obtenus par germination à l'abri du soleil, ont été trempés intimement avec la moitié de leur poids de chaux éteinte. Cette pulpe a été séchée à l'air, à la température ordinaire, puis trituée, à froid, par de l'alcool à 93°.

La liqueur alcoolique, à peine colorée en jaune, a été distillée sous le vide, à 40-45°, jusqu'à consistance sirupeuse.

1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 118, p. 129; *Répertoire de chimie pure*, 1862, t. 4, 74.

2) *Bull. Soc. chim.*, 1867, t. 7, p. 452.

3) *Liebig's Annalen*, t. 195, p. 321.

4) *Mon. f. Ch.*, t. 10, p. 543.

Par refroidissement, il s'est formé une cristallisation confuse, masse cristalline, essorée, a été lavée à la ligroïne et à l'éther.

Le produit cristallin, à peine teinté en jaune, a été mis à cristalliser trois fois dans l'alcool à 95° bouillant.

Nous avons obtenu ainsi, avec un rendement de 0^{gr},5 envi par kilogramme de germes, un corps très léger, en aiguilles soyeuses et absolument incolores, insoluble dans l'eau et l'éther, très peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool chaud.

La solanine, ainsi obtenue et purifiée, est à peine alcaline, tournesol très sensible.

Elle fond à 250°. Nous avons donc trouvé un point de fusion élevé que celui donné par nos devanciers.

Après dessiccation dans le vide, notre solanine perd, à 105°, s'altère, 5,52 0/0 d'eau de cristallisation.

Matière séchée dans le vide.	Perte à 105°.	Soit en centièmes.
0 ^{gr} ,464	0 ^{gr} ,0257	5.54
0,8184	0,045	5.50

Le produit, séché à + 105°, a donné, à l'analyse élémentaire, les résultats suivants :

	I.	II.
Matière	0 ^{gr} ,0992	0 ^{gr} ,1446
H ² O	0,077	0,112
CO ²	0,219	0,320
Matière	0 ^{gr} ,2257	0 ^{gr} ,1706
Az.	5 ^{cc}	3 ^{cc} ,85
Pression.	751 ^{mm}	753 ^{mm} ,75
Température	19°	19°

Soit en centièmes :

	I.	II.	Moyenne.
C.	60.23	60.38	60.30
H.	8.78	8.66	8.67
Az.	2.51	2.56	2.53
O.	28.58	28.40	28.50
	100.00	100.00	100.00

avec eau de cristallisation 5,52 0/0.

La formule la plus simple C²⁸H⁴⁷AzO¹⁰.2H²O exigerait : C, 6 H, 8,14 ; Az, 2,51 ; O, 28,75, et enfin 2H²O, 6,07 (1).

(1) La différence de 1/2 0/0 environ entre la formule théorique et l'analyse s'explique par l'évaluation de l'eau par chauffe à 105°, après un très prolongé dans le vide qui a dû déshydrater partiellement la subst.

Notre solanine, qui est insoluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'eau acidulée. Elle a donc un caractère basique, et l'étude de ses sels mérite d'être reprise.

Par hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique, elle se dédouble en un produit cristallisé, fondant à 190° , soluble dans l'éther — caractères du corps désigné sous le nom de solanidine — et en un liquide sucré, réducteur, qui donne une dihydrazone (osazone).

Bien entendu, nous poursuivons l'étude de ces produits de doublement pour les lier à notre formule de la solanine.

Notre solanine se différencie des solanines décrites par les phénomènes de coloration produits, soit au contact de l'acide sulfurique concentré, de l'acide nitrique ($D = 1,5$) ou de l'acide chlorhydrique concentré ($D = 1,171$).

1° Notre solanine se colore à peine en jaune par l'acide sulfurique monohydraté. Cette teinte devient sur les bords, avec le temps, légèrement rosée, puis violette. Les solanines décrites précédemment, au contraire, ces caractères de coloration d'une façon très sensée. Elles se colorent en orangé au contact de l'acide sulfurique, et passent au violet foncé et au brun.

2° L'acide nitrique ($D = 1,5$) donne avec notre solanine une solution immédiate, incolore, qui ne devient à peine rosée qu'au bout d'un fort long temps.

Les solanines décrites donnent avec l'acide nitrique une solution incolore, qui passe rapidement à une coloration pourpre magnifiée, laquelle disparaît bientôt.

3° L'acide chlorhydrique ($D = 1,171$) jaunirait la solanine, d'après les chimistes qui nous ont précédés dans l'étude de ce glucoside. Notre produit reste absolument incolore.

4° Enfin, une goutte d'un mélange, encore chaud, d'alcool absolu pur et acide sulfurique monohydraté (6 p. 1), colore en vert clair les cristaux de solanine, tandis que le liquide qui baigne ces cristaux prend une teinte rose très pâle.

Une solanine d'origine allemande nous a donné avec ce réactif la coloration rouge sang.

L'analyse élémentaire et les phénomènes de coloration, au contact des acides concentrés, différencient nettement notre solanine des produits déjà décrits.

L'étude approfondie de notre corps nous permettra sans doute de confirmer la formule à laquelle nous nous sommes arrêtés, à moins qu'il ne faille en admettre un multiple.

N° 95. — Dosage colorimétrique du nickel;
par M. Maurice LUCAS.

Depuis quelques années, le nickel est employé, à la teneur 1 à 3 0/0, pour augmenter la ténacité de l'acier extra-dur métal obtenu, après trempe et recuit, à une limite élastique élevée et n'est pas fragile. Ces propriétés en ont généralisé l'emploi, notamment dans la fabrication des blindages et des canons où il est souvent employé concurremment avec le chrome.

Pour le doser rapidement, j'ai utilisé la coloration rouge produite par le sulfocarbonate de potassium ou le sulfocarbonate d'ammonium dans les sels de nickel, coloration qui augmente la proportion de nickel.

On obtient le sulfocarbonate d'ammonium en laissant 24 heures à une douce chaleur du sulfure d'ammonium fraîchement préparé avec 1/20^e de son poids de sulfure de carbone; on le sépare par décantation.

Le sulfocarbonate de potassium se prépare, suivant Frésenius, en saturant avec de l'acide sulfhydrique la moitié d'une dissolution de potasse à 5 0/0; on ajoute l'autre moitié, on fait digérer à douce chaleur avec 1/25^e de son volume de sulfure de carbone; on sépare le liquide rouge orangé foncé du sulfure de carbone dissous.

On étend d'eau le plus foncé de ces deux réactifs pour donner la même intensité et on les conserve dans des flacons bouchés.

Introduits dans une solution neutre ou alcaline d'un sel de nickel, ils produisent une coloration rouge qui s'atténue avec le temps, surtout en présence de sels alcalins ou au contact de l'air.

Pour avoir des colorations uniformes et durables, il faut employer un grand excès de réactif, et, comme celui-ci est coloré également en rouge, il semble tout d'abord qu'il y ait là un inconvénient. En réalité, on ne dose généralement que des quantités de nickel faibles, de 2 milligr. et dans un volume de 100 cc.; on obtient une coloration convenable avec 10 cc. de réactif, dont l'intensité correspond pas à plus de 1/10^e de milligr. de nickel, et d'autre part, les essais types en contiennent la même proportion. L'inconvénient se réduit à une diminution de la sensibilité; avec des quantités plus faibles de nickel, on peut réduire la proportion de réactif.

On dresse de cette manière une échelle de colorations correspondant à des proportions croissantes de nickel : chaque flacon contient le même volume de liquide et à peu près la même proportion de sels ammoniacaux ; on a soin de les soustraire au contact de l'air en les bouchant et d'employer de l'eau bouillie ; le sulfocarbonate n'est ajouté que dans les liquides étendus à leur volume définitif.

Les sels de cobalt donnant une coloration brune dans les mêmes conditions, le procédé n'est applicable qu'après la séparation des deux métaux nickel et cobalt ; cette coloration est beaucoup plus intense avec le sulfocarbonate d'ammonium, qui servira à avertir de la présence du cobalt avec le nickel.

Le cuivre donne, à quantités égales une coloration à peu près aussi forte que celle du nickel ; on peut, avec une approximation suffisante, le doser par colorimétrie au moyen du ferrocyanure de potassium (1) et le retrancher de la quantité $Ni + Co$, trouvée par le sulfocarbonate, mais il est préférable de le séparer auparavant par l'acide sulfhydrique.

Dans l'analyse des aciers, on attaque un 1/2 gr. de métal par le régalé ; on fait deux séparations successives par l'ammoniaque ; le sel ammoniac. On étend à 500 cc. ; on prélève trois prises d'essai de 50 cc. ; on ajoute à la première 10 cc. de sulfocarbonate d'ammonium ; à la deuxième, le même volume de sulfocarbonate de potassium : si la coloration est plus brune dans la première que dans la deuxième, le nickel est mélangé de cobalt et on fait la séparation par les procédés connus. Sinon, on compare la première à des types préparés au moyen d'une liqueur titrée d'azote de nickel contenant 1 décigr. de nickel par litre et qui provient d'une solution plus concentrée vérifiée par un dosage électrolytique. On ajoute aux types du sel ammoniac.

La troisième portion du liquide ammoniacal sert à faire un second essai, en tenant compte des indications données par le premier pour se placer dans les conditions les plus favorables.

Enfin, en chassant l'ammoniaque, on vérifie que la solution ne donne aucune coloration avec le ferrocyanure de potassium, qui indiquerait la présence du cuivre ; si elle en contenait, on pourrait le doser comme il a été dit plus haut ou mieux le séparer par l'acide sulfhydrique.

La précision de cette méthode est de 1/10^e environ de la teneur en nickel.

1) *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 815.

N° 96. — Sur l'emploi de l'acide silicotungstique comme réactif des alcaloïdes; par M. Gabriel BERTRAND.

On a déjà proposé un assez grand nombre de réactifs généraux des alcaloïdes : tous présentent, à côté de quelque avantage particulier, d'assez graves défauts. Le chlorure de platine, par exemple, donne des combinaisons bien définies dans lesquelles on peut doser le métal par une simple calcination ; c'est, à cause de cela, un réactif précieux pour évaluer le poids moléculaire des alcaloïdes et distinguer ces corps les uns des autres ; malheureusement, il précipite les sels ammoniacaux et potassiques, il n'est pas toujours très sensible, coûte cher, et se prête mal, surtout en grand, à l'extraction des alcaloïdes. Le chlorure d'or est dans le même cas, et beaucoup de ses combinaisons se décomposent soit à la lumière, soit spontanément.

D'autres réactifs, comme l'iodure de potassium iodé, les iodures doubles de potassium et de mercure ou de potassium et de bismuth, le phosphomolybdate de sodium, l'acide phosphotungstique, etc., sont beaucoup plus sensibles, mais ils ont, à des degrés divers, l'inconvénient de fournir des précipités de composition mal définie, difficiles à analyser, instables ou dont on ne peut régénérer l'alcaloïde qu'avec difficulté.

Le corps dont je viens d'étudier l'emploi et que je propose aujourd'hui comme réactif général des alcaloïdes, me paraît, au contraire, à l'abri des critiques énumérées plus haut. Il donne des sels bien définis, absolument stables, dont l'analyse peut être faite aisément avec exactitude. Au point de vue de certaines déterminations analytiques, il présente même sur le chlorure d'or et le chlorure de platine l'avantage d'avoir un poids moléculaire beaucoup plus considérable (environ 3,000). Enfin, sa sensibilité est la plus grande de tous et rien n'est plus facile que d'extraire les alcaloïdes des combinaisons insolubles où il les engage.

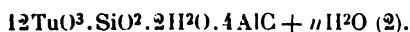
Ce réactif est l'acide silicotungstique $12\text{TuO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ libre ou à l'état de sel alcalin. On le prépare aisément en suivant les indications qui ont été données par M. Wyruboff dans son important mémoire sur les silicotungstates métalliques (1). Ce corps est, comme la plupart de ses sels, extrêmement solubles dans l'eau, mais pour les besoins de l'analyse qualitative, il vaut mieux se servir

(1) Recherches sur les silicotungstates (*Bull. Soc. fr. de minéralogie*, t. 11, n° 7; 1896)

solutions un peu étendues ; on prendra, par exemple, 5 gr. d'acide cristallisé ou de sel de sodium pour 100 cc. d'eau distillée.

Le réactif donne dans les solutions froides des sels d'alcaloïdes, leur concentration est suffisante, des précipités généralement blancs, quelquefois caillébotés, pulvérulents ou même cristallins, qu'il est facile de recueillir sur un filtre. Au contraire, si les solutions d'alcaloïdes sont très diluées, le réactif n'y produit plus de trouble ou une opalescence impossible à séparer du liquide sans le secours de quelque artifice.

Les précipités sont blancs ou de couleur pâle : jaune, chamois saumon. Ils sont insolubles ou presque insolubles dans l'eau froide (1), un peu plus dans l'eau bouillante. Maintenus jusqu'à ébullition dans une étuve à $+ 30^{\circ}$, ils retiennent une certaine quantité d'eau d'hydratation, variable suivant l'alcaloïde considéré, et une partie au moins se dégage à la température de $+ 120^{\circ}$. Ce sont des silicotungstates neutres de la formule générale :



Ils résistent sans se dissoudre à l'action des acides minéraux et organiques, même assez concentrés, et laissent par calcination un résidu absolument fixe, de couleur jaune serin, ou légèrement verdatre, formé d'acides silicique et tungstique.

Le sel de pyridine $12\text{TuO}^3\text{SiO}^2.2\text{H}^2\text{O}.4\text{C}^5\text{H}^5\text{Az} + \text{H}^2\text{O}$ est une poudre cristalline blanche. Il est légèrement soluble dans l'eau bouillante d'où il se dépose, par refroidissement ; en petits prismes incolores, il devient anhydre à $+ 120^{\circ}$.

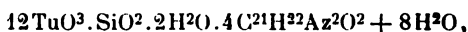
	Trouvé.	Calculé.
Eau de cristallisation	0.50	0.55
Azote (méthode Dumas)	1.70	1.74
$\text{SiO}^2 + \text{TuO}^3$	88.50	88.49

Celui de morphine $12\text{TuO}^3.\text{SiO}^2.2\text{H}^2\text{O}.4\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{AzO}^3 + 9\text{H}^2\text{O}$ est incolore, de couleur saumon. Il retient 2 molécules d'eau d'hydratation à $+ 120^{\circ}$.

	Trouvé.	Calculé.
Eau dégagée à $+ 120^{\circ}$	2.90	3.01
Azote (méthode Dumas)	1.32	1.33
$\text{SiO}^2 + \text{TuO}^3$	67.90	68.00

J'ai trouvé, dans un compte-rendu de la 4^e réunion des naturalistes et médecins allemands tenue à Hambourg en 1876, (*Berichte* t. 19, p. 1803) que Leffroy avait déjà signalé la faible solubilité des combinaisons de l'acide tungstique avec certains alcaloïdes (atropine, cinchonine et quinine) et s'était rapprochée de celle des silicotungstates de césium et de rubidium, mais n'avait pu, malgré mes recherches, trouver aucun détail sur ces expériences. Ce résultat confirme l'opinion de M. Wyruboff (*loc. cit.*) sur la basicité de l'acide silicotungstique : cet acide renferme 4 atomes d'hydrogène basiques sur 8, comme l'admettait Marignac.

Le silicotungstate de strychnine



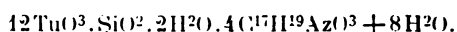
ressemble au précédent, mais il est de couleur chamois et ne conserve qu'une molécule d'eau par chauffage à $+120^\circ$.

	Trouvé.	Calculé.
Eau dégagée à $+120^\circ$	2.90	2.89
Azote (méthode Dumas).....	2.46	2.56
$\text{SiO}_2 + \text{TuO}_3$	65.30	65.22

Quand on chauffe un précipité de silicotungstate d'alcaloïde sein du liquide où il a pris naissance, il perd immédiatement une certaine quantité d'eau. Le nouvel hydrate, qu'on peut aussi obtenir directement par précipitation à chaud, est une poudre très ténue, lente à se déposer et qui passe assez facilement, surtout au début de la filtration, à travers les papiers ordinaires; on doit reverser sur le filtre la première portion de liquide et la filtration est toujours un peu longue.

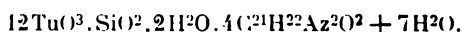
J'ai préparé, pour en faire l'analyse, une certaine quantité de chlorures inférieurs. Du chlorhydrate de morphine et du sulfate de strychnine en solution bouillante à 3 gr. par litre ont été additionnés d'un léger excès de silicotungstate de sodium. Les précipités, recueillis après refroidissement, lavés à fond et séchés à $+30^\circ$, ont donné les résultats suivants :

Silicotungstate de morphine :



	Trouvé.	Calculé.
Eau dégagée à $+120^\circ$ (7 mol.).....	3.00	3.02
Azote (méthode Dumas).....	"	"
$\text{SiO}_2 + \text{TuO}_3$	68.30	68.29

Silicotungstate de strychnine :



	Trouvé.	Calculé.
Eau dégagée à $+120^\circ$ (6 mol.).....	2.50	2.48
Azote (méthode Dumas).....	2.57	2.58
$\text{SiO}_2 + \text{TuO}_3$	65.40	65.49

Quand on recherche qualitativement un alcaloïde dans une solution diluée, il est préférable de provoquer la formation de l'hydrate inférieur, parce que cet hydrate est souvent beaucoup plus visqueux que celui précipité à froid.

Si on prend, par exemple, 5 cc. d'une solution de sulfate de strychnine au 1,50,000^e et qu'on y ajoute 1 ou 2 gouttes de réactif

serve qu'une opalescence très faible; en chauffant jusqu'à ébullition, le liquide devient limpide et, par refroidissement, laisse précipiter un précipité pulvérulent, excessivement fin, qu'on peut encore distinguer au trouble du liquide s'il n'y avait qu'un 1/100,000^e à 1/80,000^e de la base organique en dissolution.

Avec la vératrine, la différence est plus accentuée; tandis que la réaction au 1/10,000^e ne donne presque plus rien à froid, celle au 1/10,000^e fournit encore un trouble appréciable après chauffage à ébullition et refroidissement.

J'ai déterminé la limite de sensibilité de la réaction pour les principaux alcaloïdes végétaux en opérant chaque fois sur 5 cc. de solutions additionnées, dans un tube à essais, de 1 à 2 gouttes de réactif instant d'acide chlorhydrique au 1/10^e. J'ai observé, à cette occasion, qu'un excès de silicotungstate de sodium diminuait légèrement la sensibilité de la réaction, tandis que la présence d'un peu d'acide tendait, au contraire, à l'augmenter. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant où les alcaloïdes sont divisés en deux groupes, suivant qu'ils donnent, avant et après chauffage, des précipités également ou inégalement perceptibles.

1^{er} groupe : alcaloïdes dont les deux hydrates sont également perceptibles.

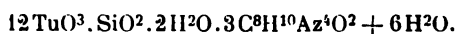
Pyridine.....	1/3,000
Conicine.....	1/8,000
Morphine.....	1/16,000
Théobromine.....	1/18,000
Nicotine.....	1/20,000
Quinoléine.....	1/30,000
Narcéine.....	1/40,000
Codéine.....	1/50,000
Atropine.....	1/50,000
Caféine.....	1/200,000
Cocaïne.....	1/200,000

2^e groupe : alcaloïdes dont le silicotungstate devient beaucoup plus visible par chauffage à + 100° et refroidissement.

Aconitine.....	1/80,000
Vératrine.....	1/130,000
Brucine.....	1/150,000
Strychnine.....	1/200,000
Narcotine.....	1/500,000
Quinine.....	
Quinidine.....	
Cinchonine.....	
Cinchonidine.....	

La précipitation de la caféine et de la théobromine, bases de la série xanthique, mérite une mention spéciale. Elle n'acquiert, en effet, toute sa sensibilité, qu'en présence d'une assez forte proportion d'acide libre : jusqu'à 3 ou 4 0/0 d'HCl, par exemple (1).

Les silicotungstates qu'on obtient dans ces conditions — assez solubles à chaud et cristallisables — sont d'ailleurs des sels acides. J'ai analysé celui de caféine, formé en présence de 5 0/0 d'acide chlorhydrique à 22° B., lavé avec une solution acide de même concentration et séché sur la chaux vive, d'abord dans le vide froid, puis à + 30°. Il répondait à la formule



	Trouvé.	Calculé.
Eau dégagée à + 120° (6 mol.).....	2.95	3.03
Azote (méthode Dumas).....	4.64	4.71
SiO ² + TuO ³	79.70	79.88

Malgré leur stabilité, les silicotungstates d'alcaloïdes sont attaqués par certains réactifs, notamment les réactifs oxydants. Ceci permet, dans certains cas, d'utiliser directement le précipité fourni par l'acide silicotungstique pour effectuer la réaction colorée caractéristique de l'alcaloïde ; par exemple, celle de la strychnine avec le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium, de la morphine avec le réactif de Fröhde, etc.

Mais un des principaux avantages qui résultent de l'emploi de l'acide silicotungstique est la facilité avec laquelle on peut régénérer les alcaloïdes des précipités obtenus. Ces précipités sont, en effet, décomposés instantanément à froid par les alcalis, même très étendus, avec mise en liberté de l'alcaloïde. Si on délaye, par exemple, du silicotungstate de caféine dans l'eau et qu'on ajoute un peu d'ammoniaque, on obtient aussitôt une liqueur limpide, l'alcaloïde étant assez soluble ; si on agite maintenant avec du chloroforme, celui-ci s'empare de toute la caféine. Avec le silicotungstate de strychnine, la transformation est aussi facile, mais presque toute la base se précipite ; on la recueille sur un filtre avant d'épuiser le liquide par le chloroforme ou, si l'on préfère, on agite directement le tout avec le dissolvant. Le silicotungstate de morphine fournit, dès le début, une solution limpide d'où la morphine se dépose ensuite peu à peu, à l'état cristallisé ; quand on la recueille après 24 heures, elle renferme une petite quantité de silice due à la dé-

(1) Les résultats indiqués dans le tableau ont été obtenus avec des solutions dans HCl normal.

tion de l'acide silicotungstique sous l'influence prolongée oniaque; un traitement du précipité par l'acide chlorhy-
épare facilement l'alcaloïde de la silice insoluble.

essayé l'action de l'acide silicotungstique sur un certain
de glucosides : l'amygdaline, l'arbutine, la coniférine, la
e, l'esculine, l'ousabaine, la phloridzine et la salicine; sur
; principes amers à fonction spéciale : la picrotoxine, la
e et la quassine; sur des corps amidés : l'urée, l'asparagine,
e et la tyrosine; sur le tannin, la gomme arabique et bien
substances qu'on peut trouver dans les plantes à côté des
s. Sauf avec les matières albuminoïdes, pour lesquelles
ilicotungstique est un réactif très sensible, il n'y a jamais
écipité, ni en milieu neutre, ni en milieu acide. En dehors
applications à la recherche et à la détermination des alca-
acide silicotungstique pourra donc servir avantageusement
ction de ces corps, souvent précieux; probablement même,
lira d'en découvrir de nouveaux.

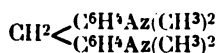
(Travail fait au laboratoire de chimie du Muséum.)

**- Recherche sur la présence de l'alcool méthylique
les liqueurs naturelles ou composées. Contribution
ide de la formation des acétals dans les liqueurs; par
TRILLAT.**

intéressant de se rendre compte si la méthode de recherche
ol méthylique que j'ai publiée dans un précédent numéro
tin (1), pouvait être utilisée pour la résolution de la ques-
sieurs fois controversée de l'existence de cet alcool à l'état
lans certaines liqueurs. En deuxième lieu, cette méthode,
sait que le cas de l'alcool éthylique, pouvait-elle devenir
e aux divers spiritueux du commerce ?

a clarté de ce qui suit, je rappellerai que le principe de
thode consiste à oxyder l'alcool et à condenser les produits
on avec de la diméthylaniline.

orme, en présence de l'alcool méthylique, le dérivé tétra-
du diphénylméthane :



e par oxydation par le bioxyde de plomb, en présence de

l'acide acétique, une magnifique coloration bleue, stable à la leur.

I. — *Étude préalable.*

Mais une première étude s'imposait : c'était de rechercher liqueurs naturelles ou composées, telles que les eaux de rhums, absinthes, amers, etc., pouvaient contenir des éthers des essences susceptibles de donner des produits de condensation avec la diméthylaniline. Les divers composés volatils qui constituent l'arôme, tels que les formiates et les cinnamates, pouvaient, sous l'influence de l'oxydation, régénérer des résidus aromatiques donnant avec la diméthylaniline des réactions colorées.

Il était donc nécessaire de faire un examen spécial de chaque espèce de liqueur et de se rendre compte de l'action de ses diverses parties constituantes sur la diméthylaniline.

Dans ce but, je me suis procuré des liqueurs naturelles ou composées, en m'entourant de toutes les garanties d'authenticité nécessaires.

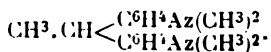
10 cc. de chaque liqueur ont été additionnés de 1 cc. de diméthylaniline soigneusement rectifiée et de 1 cc. d'acide sulfurique au 1/10°.

Le liquide, renfermé dans un ballon hermétiquement bouché, a été chauffé au bain-marie pendant 3 heures. Ces conditions sont celles qui ont été indiquées pour effectuer la condensation du formiate de diméthylaniline par le bioxyde de plomb, en présence de l'acide acétique.

L'excès de diméthylaniline a été chassé et j'ai soumis ensuite le liquide à l'oxydation par le bioxyde de plomb, en présence de l'acide acétique.

La partie de gauche du tableau suivant indique les résultats obtenus.

Ainsi que le démontre le tableau, plusieurs liqueurs ont donné une coloration bleue ou verte dans certains cas, mais aucune de ces colorations ne résiste à la chaleur. La coloration bleue obtenue par la simple condensation d'un spiritueux avec la diméthylaniline, correspond, d'après mes recherches, à la formation de la base :

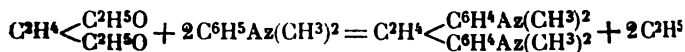


provenant de la combinaison de 2 molécules de diméthylaniline avec 1 molécule d'aldéhyde acétique.

Elle est donc l'indice de la présence, dans la plupart de

NATURE DES ÉCHANTILLONS.	NOMBRE d'échantillons.	de condensation directe.	Types.	Après addition de 1/500 ^e d'alcool méthylique.
Rhum Jamaïque, 40 ans.....	3	Coloration bleue instable.	Rien.	Tous ces échantillons ont donné une coloration stable.
Rhum blanc, même provenance.....	2	Id.	Id.	
Rhum Martinique, 8 ans.....	4	Id.	Id.	
Rhum blanc, 8 ans.....	2	Rien.	Id.	
Rhum Jeune.....	6	3, coloration bleue instable.	Id.	
Rhum français.....	5	1, coloration bleue instable.	Id.	
Vieux cognacs.....	5	3, coloration bleue instable.	Id.	
Fins bois vieux à 40°.....	3	Coloration bleue instable.	Id.	
Fins bois à 60°.....	3	Rien	Id.	
Mars de Bourgogne.....	5	Id.	Id.	
Mars du Midi.....	13	Id.	4, coloration bleue stable.	
Eaux-de-vie de lies.....	3	Id.	Rien.	
Absinthes oxygénées.....	2	Coloration bleue instable.	Id.	
Absinthes non oxygénées.....	5	Rien.	Id.	
Kirschs.....	9	Id.	Id.	
Amers.....	3	Id.	Id.	
Anisette.....	2	Id.	Id.	
Kummel.....	1	Id.	Id.	
Caracao.....	1	Id.	Id.	
Prélèvements de diverses liqueurs inférieures.....	15	Id.	3, coloration bleue intense.	
Total.....	91			

tueux, de dérivés aldéhydiques de la classe des acétals qui se combinés avec la diméthylaniline, d'après l'équation suivante



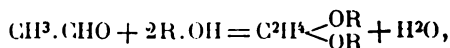
La constatation de la formation de cette base est extrêmement intéressante, car elle me permettra, dans un travail ultérieur, d'étudier la formation des bouquets dans les vins et les liqueurs. Il existe des méthodes, comme celle que M. Rocques a récemment publiée, qui permettent de doser l'aldéhyde acétique libre dans les spiritueux, mais on n'a pas cherché, jusqu'à maintenant, à doser l'aldéhyde qui s'est combinée à l'état d'acétal.

L'inspection du tableau ci-dessus démontre que les vieux cognacs, plus éthérifiés, sont plus riches en produits de la classe des acétals que les eaux-de-vie de même provenance, mais de fabrication récente.

J'ai constaté, d'autre part, que ceux-ci étaient plus riches en aldéhyde acétique libre, alors que les vieux cognacs ne contiennent que leurs dérivés.

Cette observation permet donc d'acquiescer à la notion de la formation de l'aldéhyde en acétal, et la réaction que j'ai indiquée ci-dessus permet de suivre, d'une part, la disparition de l'aldéhyde acétique libre et, d'autre part, la formation des acétals.

Le résultat de ce premier travail amène à conclure que les spiritueux, surtout les vieilles liqueurs, contiennent des acétals formés d'après l'équation suivante :



provenant de la combinaison de l'aldéhyde acétique avec l'alcool éthylique, tandis que les acétals à fonctions méthylées, $CH^3 \begin{smallmatrix} < O.R \\ < O.R \end{smallmatrix}$ ne se sont trouvés dans aucune des liqueurs que j'ai examinées.

Pour mieux préciser l'étude de la question, j'ai préparé un grand nombre de mélanges d'alcool et d'eau additionnés en proportions variables des produits suivants : acide acétique, acide tartarique, acide formique, formiate d'éthyle, acétate d'éthyle, éther amylique. En suivant les indications de la méthode, je n'ai trouvé dans aucun cas la réaction caractéristique correspondant à la formation de la base dérivée du méthane.

Conclusion. — Les arômes naturels des spiritueux et le

ts ajoutés comme bouquet n'ont aucune influence sur la marche la réaction.

II. — *Recherche de l'alcool méthylique à l'état naturel dans les liqueurs.*

La présence de l'alcool méthylique à l'état libre dans certaines fleurs naturelles et dans certains végétaux et fruits a déjà fait l'objet de plusieurs travaux, les uns négatifs, les autres affirmatifs. Gutreit a signalé la présence de l'alcool méthylique dans plusieurs fruits d'ombellifères. On pourrait donc s'attendre, ainsi que fait remarquer M. Prinsen Geerligts (1), à le rencontrer dans les fleurs dans la distillation desquelles entrent des grains d'anis de cumin. M. Maquenne a indiqué l'existence de quantités faibles d'alcool méthylique dans des plantes parentes à la canne à sucre, comme l'herbe et le maïs. Il a isolé 10 gr. de cet alcool dans 34 kilogr. d'herbe, et 8 gr. de 100 kilogr. de maïs. Toutefois l'alcool méthylique n'a plus été retrouvé après la fermentation.

La liqueur la plus intéressante à examiner, au point de vue de la recherche de la présence de l'alcool méthylique à l'état libre, est certainement le rhum provenant des alcools distillés de jus ou de tiges de canne et fermentés par des levures spéciales. Cette recherche est d'autant plus importante que les assertions ne manquent pas dans la littérature, qu'en distillant un jus de canne, fermenté spontanément, la tête consiste presque exclusivement en alcool méthylique, tandis que d'autres considèrent l'acide formique et ses éthers qui se trouvent dans le rhum et l'arac comme preuve de la présence de groupes méthyles dans le jus de canne à sucre.

La littérature concernant la fabrication du rhum et de l'arac est encore très limitée, malgré les publications de Herzfeld (2), de Dell (3), de Calmette (4), de Eykmann (5), de Greg (6).

Prinsen Geerlitz a récemment donné un aperçu de cette fabrication telle qu'elle se pratique à Java (7).

Je me suis procuré des échantillons de rhums de provenance de la Martinique et de la Jamaïque, en m'environnant de toutes les

(1) *Bulletin de l'Association des chimistes de Sucrierie et de Distillerie*, 1898, p. 1155.

(2) *Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie*, 1890, p. 45.

(3) *Ueber Cognac*.

(4) *Annales de l'Institut Pasteur*, 1892, p. 604.

(5) *Centralblatt für Bakteriologie*, 1894, p. 3.

(6) *Sugar Cane*, 1896.

(7) *Bulletin de l'Association*, 1898, p. 1155.

garanties possibles au point de vue de l'authenticité. Parmi les échantillons de rhum, les uns étaient de fabrication relativement récente, les autres provenaient de fabrication très anciennes. À ces produits, j'ai ajouté des rhums de fabrication française, de bonne qualité.

Chaque liqueur a fait l'objet d'une recherche d'alcool méthylique au moyen de la méthode indiquée. En même temps, dans une série d'essais comparatifs, les types de liqueurs ont été additionnés de 1/500^e d'alcool méthylique.

Le résultat des expériences a été très net : aucun rhum n'a donné naissance à la réaction bleue de l'hydrol. Au contraire, les essais comparatifs contenant 1/500^e d'alcool méthylique l'ont fourni très abondamment.

Ces résultats sont tout à fait concordants avec ceux qui ont été obtenus par Prinsen Geerlitz : le rhum authentique ne contient pas d'alcool méthylique.

J'ai ensuite soumis aux recherches toute une série de liqueurs naturelles et composées, choisies parmi les marques les plus estimées :

1^o Cognacs et eaux-de-vie ; 2^o eaux-de-vie de lie, eaux-de-vie de marc ; 3^o absinthes (principales marques françaises) ; 4^o amers (*id.*) ; 5^o kirschs (*id.*) ; 6^o anisettes (*id.*) ; 7^o kummel ; curaçao de diverses provenances.

Comme pour les rhums, chaque essai a été fait isolément puis comparativement avec le type additionné de 1/500^e d'alcool méthylique.

Les expériences ont porté sur 94 échantillons.

Je n'ai pu constater la présence de l'alcool méthylique dans aucune liqueur, sauf l'eau-de-vie de marc.

Sur 20 échantillons d'eaux-de-vie de marc, j'en ai trouvé 4 qui ont donné nettement la réaction caractéristique de l'alcool méthylique. Ces 4 échantillons provenaient du département du Gard.

Il serait désirable de répéter ces essais sur un grand nombre d'eaux-de-vie de marc et de se rendre compte si la présence de l'alcool méthylique est due à une distillation mal conduite, poussée trop loin, ou s'il préexiste dans les principes des pulpes et du marc lui-même. En tous cas, la présence de l'alcool méthylique dans les marcs n'est pas générale et semble plutôt être exceptionnelle.

La conclusion à tirer de ces essais est que, les liqueurs naturelles ou composées ne contiennent pas d'alcool méthylique ni de produits susceptibles de régénérer le résidu méthylique dans les conditions indiquées par la méthode.

En résulte que la constatation de la présence de l'alcool méthylique dans les liqueurs du commerce doit être considérée comme fraude.

est difficile d'affirmer que cette fraude soit actuellement très répandue. Toutefois on ne peut nier qu'elle existe : à l'appui de cette hypothèse, je signalerai que sur 15 prélèvements de liqueurs dans des débits de bas étage, 3 ont donné abondamment la réaction de l'alcool méthylique. L'un d'eux correspondait à un alcool contenant au moins 15 0/0 d'alcool dénaturé.

98. — Procédé de recherche de l'alcool méthylique dans les spiritueux ; par M. A. TRILLAT.

Le procédé de recherche de l'alcool méthylique doit être légèrement modifié lorsqu'il s'agit de liqueurs et de spiritueux. On peut le faire de la manière suivante :

1. du produit à essayer sont étendus de la même quantité d'eau et additionnés de 8 à 10 gr. de chaux éteinte.

2. Dans le cas d'absinthe ou de liqueurs contenant des essences volatiles, on filtre préalablement le liquide étendu sur une couche de noir afin de séparer la majeure partie de ces essences.

3. On distille au moyen d'un appareil à boules ordinaire et on recueille les 25 premiers centimètres cubes que l'on étend à l'eau à 1/5. Après avoir ajouté 70 cc. d'acide sulfurique au 1/5.

4. Pour oxyder, on met dans le mélange 30 gr. de bichromate de potassium pulvérisé et on l'abandonne pendant environ une heure. On porte à la flamme dans un ballon de 200 cc. à col peu élevé (1) ; on recueille les 25 premiers centimètres cubes qui passent à une température relativement basse et qui contiennent beaucoup d'alcool acétique ; on continue de distiller jusqu'à ce que le volume recueilli soit d'environ 100 cc.

5. Pour faire la condensation, on verse 50 cc. du liquide recueilli dans un flacon en verre de petite capacité, et 1 cc. de diméthylamine rigoureusement rectifiée (précaution nécessaire). On mélange, on ferme le flacon et on le place dans un bain-marie à une température d'environ 70-80° pendant 3 heures, en ayant soin d'agiter

comme indiqué dans une note précédente (*Bull.*, 1898, p. 984) les précautions à prendre pour assurer la bonne marche de l'analyse. Je tiens encore à signaler que le bioxyde de plomb destiné à l'oxydation contient quelquefois des hypochlorites alcalins : il est dans ce cas indispensable de le purifier par lavages.

trois à quatre fois. Le liquide ayant été ensuite rendu franchement alcalin par l'addition de 1 cc. de lessive de soude, on distille à flamme pour chasser l'excès de diméthylaniline. En général, en distillant goutte à goutte, il ne reste plus de diméthylaniline après les 30 premiers centimètres cubes recueillis. Il est bon de s'assurer, sa présence pouvant gêner la réaction ultérieure.

L'oxydation est effectuée de la même manière que cela a été indiqué pour la recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique.

On acidule le résidu du ballon avec de l'acide acétique (environ 10 cc.) et on en verse dans un tube à essai. L'oxydation se fait au moyen de bioxyde de plomb finement pulvérisé, en suspension dans l'eau distillée (environ 2 gr. dans un litre). On laisse tomber dans le tube à essai 4 à 5 gouttes de ce liquide : il se forme immédiatement une coloration bleue lorsque la liqueur essayée contient de l'alcool méthylique. Toutefois, il est nécessaire de ne faire l'observation sur la coloration qu'après avoir porté le contenu du tube à essai à ébullition, une fois l'addition de bioxyde de plomb faite.

Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, les réactions colorées qui pourraient être produites accidentellement, sont détruites par la chaleur, tandis que la réaction colorée provenant de l'alcool méthylique augmente d'intensité. Elle ne peut être confondue avec aucune autre coloration.

L'absence de coloration est l'indice de l'absence de l'alcool méthylique ; la présence de cet alcool est indiquée par une belle coloration bleue, franche, analogue au bleu de la liqueur de Fehling.

Pour faire des dosages quantitatifs, on procédera par comparaison et par voie colorimétrique, comme cela a été indiqué à propos de l'alcool éthylique. Des essais faits dans le laboratoire de M. le prof. Friedel et concernant la sensibilité de la méthode ont démontré qu'à la dose de 1/1000 la réaction était encore très nette.

N° 39. — Sur la régénération par le chlorure de chaux des alcools dénaturés ; par A. et P. BUISINE.

Dans une note publiée dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* (numéro du 20 mars 1899, 3^e série, t. 21, p. 314), M. R. Duchemin affirme que la dénaturation de l'alcool par la méthylecétone n'offrirait pas de garanties suffisantes à la régie.

Il prétend, en effet, qu'en traitant à froid l'alcool ainsi dénaturé par du chlorure de chaux, en solution aqueuse, additionné d'u

du de chaux éteinte, filtrant après deux heures de contact et rectifiant le liquide avec un tube Lebel et Henninger à trois boules, il retire d'abord tout le chloroforme formé aux dépens des acétones et régénère ainsi, à l'état d'alcool bon goût, 95 0/0 de l'alcool employé.

Ce procédé n'est autre que celui indiqué, il y a déjà plusieurs années, par M. Arachequesne, pour la régénération de l'alcool dénaturé par le système actuel, c'est-à-dire par le méthylène régie (voir le *Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie*, novembre 1896, p. 520). M. Arachequesne traite à froid l'alcool dénaturé par le méthylène régie, ramené à 10° alcooliques, par du chlorure de chaux additionné d'un petit excès de chaux éteinte. L'acétone contenue dans le méthylène est ainsi transformée en chloroforme, qui se sépare en entraînant en dissolution toutes les impuretés pyrogénées du dénaturant. Le chloroforme étant séparé par décantation, il filtre et, par rectification, il obtient de l'alcool ne renfermant plus que des traces d'alcool méthylique et n'ayant, d'après l'auteur, rien de désagréable à la dégustation.

Dans le même mémoire (p. 522), M. Arachequesne indique, en outre, qu'on peut appliquer le procédé à l'alcool dénaturé par la méthyléthylcétone.

Donc, quant au procédé, M. Duchemin ne nous apprend rien de nouveau, mais nous ne pouvons admettre ses conclusions.

Nous affirmons qu'il est impossible d'obtenir ainsi le résultat qu'il annonce, c'est-à-dire 95 0/0 en alcool bon goût de l'alcool employé. Il y a une exagération évidente sur le rendement et sur la qualité de l'alcool obtenu.

Ce procédé ne donne, au contraire, avec l'alcool dénaturé par l'huile d'acétone, qu'une régénération très imparfaite.

Aucune portion de l'alcool ainsi régénéré ne peut être comparée sérieusement aux alcools bon goût : il conserve, en effet, une saveur infecte, plus répugnante encore quand l'alcool est ramené à 50° environ, degré alcoolique des alcools de consommation.

Cela tient à différentes causes que le procédé, aussi bien appliqué qu'il soit, ne pourra pas faire disparaître, et qui sont :

1° L'alcool régénéré retient certains produits de l'huile d'acétone sur lesquels le chlorure de chaux est sans action. Outre la méthyléthylcétone, qui y entre pour 60 0 0 environ, l'huile d'acétone renferme, en effet, des produits non acétoniques qui ont une odeur infecte. Cette observation s'applique d'ailleurs à tous les procédés de régénération qui reposent relativement sur l'emploi de réactifs susceptibles de séparer les acétones.

2° L'alcool régénéré renferme, même après plusieurs rectifications, des composés chlorés faciles à déceler dans la flamme, avec la perle d'oxyde de cuivre. Outre les difficultés qu'on a à séparer la totalité du chloroforme par rectification, il se forme probablement, même en faisant la réaction à basse température, aux dépens de certains produits du dénaturant, des composés chlorés qu'on ne peut pas éliminer complètement;

3° Enfin, la réaction du chlorure de chaux sur les acétones diverses de l'huile d'acétone est incomplète. On retrouve, en effet, dans l'alcool obtenu des traces d'acétone, décelables par la phénylhydrazine ou par leurs oximes, au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine.

Par suite, il serait facile de caractériser un alcool résultant de cette tentative de régénération; cet alcool serait d'ailleurs impropre à la consommation. M. Lang a montré, en effet, que les alcools dénaturés par les huiles d'acétone pouvaient être désinfectés pratiquement, même par le charbon.

D'autre part, M. Arachequesne a obtenu par ce procédé, au moyen de l'alcool dénaturé par le méthylène régie, de l'alcool comestible. Or, ce procédé est publié depuis 1896 et cependant, à notre connaissance, il n'a jamais été appliqué.

C'est que l'opération n'est pas aussi simple qu'on veut bien le dire; elle nécessite déjà un matériel assez important pour un fraudeur obligé de travailler clandestinement; de plus, en opérant sur des quantités notables, la réaction est souvent violente et ne peut pas être faite sans danger.

Il y aurait encore moins de raison de l'appliquer à l'alcool dénaturé par l'huile d'acétone.

En présence de ce procédé de régénération, les deux dénaturants se trouvent dans les mêmes conditions; l'opération est la même pour les deux, le matériel est identique.

L'avantage reste néanmoins à l'huile d'acétone; outre le prix moins élevé de la dénaturation, on ne peut retirer, en effet, de l'alcool ainsi dénaturé qu'un produit inutilisable pour la fabrication des liqueurs car il est infect; cet alcool ne pourrait même pas servir au chauffage et à l'éclairage parcequ'il renferme des composés chlorés qui donneraient de l'acide chlorydrique lors de la combustion.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 AVRIL 1899.

Présidence de M. HANRIOT, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est proposé pour être membre résident :

M. BARILLÉ, pharmacien principal de l'armée, 140, Faubourg-Poissonnière, présenté par MM. BURCKER et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non-résidents :

M. Augustin MURNA Y VALERDI, pharmacien, 1, calle Gerona, à Madrid, présenté par MM. PETIT et BÉHAL ;

M. MEUNIER (Louis), chef de travaux à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon, présenté par MM. LÉO VIGNON et PIERRON.

M. A. GAUTIER présente à la Société, en son nom et au nom de son collaborateur M. J. Albahary, un petit volume ayant pour titre : *Cent vingt exercices de chimie pratique décrits d'après les textes originaux et les notes du laboratoire, et choisis pour former des chimistes.*

Cet ouvrage a pour but d'habituer les élèves à la préparation des corps complexes ou délicats par une série d'exercices gradués qui les initient en même temps pas à pas aux méthodes et à l'esprit général de la chimie moderne minérale, organique et biologique. Toutes les préparations indiquées ont été répétées par les auteurs, les rendements toujours contrôlés et les méthodes soigneusement choisies.

Le texte renvoie d'ailleurs, en chaque cas, aux recherches originales des auteurs cités.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Les Enzymes et leurs applications, de M. J. Elffront, édité chez Carré et Naud ;

Outlines of physical chemistry, Reychler, traduction en anglais de l'ouvrage français par M. Mac Crae ;

Les Annales de la Brasserie et de la Distillerie ;

Revue générale de chimie pure et appliquée, n° 4 ;

Deux notes de M. Barillé, sur le phosphate bicalcique.

M. HANRIOT prononce ensuite ces paroles :

« Messieurs, vous avez appris la perte considérable que vient de faire la science française en la personne de Charles Friedel. Je ne veux point ici retracer la vie ni les travaux scientifiques de cet homme illustre : notre *Bulletin* les exposera d'ici peu ; je veux seulement montrer le rôle considérable qu'il a joué dans notre Société.

« Il comptait parmi nos anciens membres : les statuts de 1858, qui constituent la pièce la plus ancienne de nos archives, portent la signature de Friedel comme vice-président, et je tiens de lui qu'il a assisté plusieurs fois dans un café de la cour du Commerce aux séances où se discutait le principe même de notre Société.

« S'il fut un de nos plus anciens membres, il était certainement le plus actif, et vous savez avec quel dévouement il remplit la plupart des fonctions. Secrétaire en 1862, il fut quatre fois président de la Société, notamment en 1870 et 1871 ; il ne cessa, on peut dire, d'appartenir à son conseil et à la plupart de ses commissions. Pendant de nombreuses années, il s'occupa de la direction du *Bulletin*, et telle était son assiduité à nos séances que, depuis quelques mois que la maladie le tenait éloigné de nous, sa place au premier rang restait vacante, semblant attendre son retour.

« Le développement de notre Société était une de ses grandes préoccupations, convaincu que c'est par elle que devait se réaliser l'union de la science et de l'industrie ; c'est dans ce but qu'il tenta d'organiser cette section de chimie industrielle qui fonctionna pendant plusieurs années et qui est peut-être l'avenir.

« Vous savez à quel point il aimait notre Société et s'intéressait à tout ce qui s'y passait. C'était l'appui de son nom, le charme de sa parole bienveillante qu'il nous apportait, sachant encourager les débutants d'un bon conseil ou d'un éloge. Aussi ne portons-nous pas aujourd'hui le deuil seulement du savant éminent, mais encore de l'ami que nous vénérons.

« Ce n'est pas l'habitude dans notre Société où les heures sont comptées de lever la séance en signe de deuil ; je me conformerai à cet usage, mais je tenais à rappeler en quelques mots ce que fut pour nous celui que nous venons de perdre. »

M. GRIMAUD s'exprime en ces termes :

« Messieurs, vous connaissez la perte cruelle que la science a faite en la personne d'un de ses représentants les plus éminents, M. Charles Friedel. Cette perte sera sentie tout particulièrement par la Société chimique, à laquelle, pendant tant d'années, il a porté un si vif intérêt. Il fut un de ses fondateurs et bientôt l'éclat de ses travaux le fit appeler au fauteuil de la Présidence qu'il occupa à diverses reprises. Nous comptions encore qu'il l'occuperait l'an prochain et qu'il aurait l'honneur, si mérité, de représenter la science française devant les savants étrangers qu'attirera l'Exposition de 1900. La Société chimique lui doit beaucoup ; sans cesse il en a défendu les intérêts avec passion, et, dans les moments difficiles qu'elle eut à traverser, c'est lui qui, avec notre éminent ami, Scheurer-Kestner, sut faire appel à la bonne volonté des grands industriels et sortir la Société des embarras où elle se trouvait ; mais ce n'est pas seulement ainsi qu'il soutint la Société ; il lui donna un concours efficace en assistant régulièrement à nos séances. Dans nos discussions, il intervenait toujours heureusement avec l'autorité que lui avaient valu la dignité de son caractère et sa haute valeur scientifique.

« Notre Société, messieurs, a été pendant de longues années le lieu où venaient s'exposer les doctrines qu'on appelait la *Chimie nouvelle* au lendemain de la mort de Gerhardt ; c'est en son sein que Wurtz et ses élèves les faisaient connaître aux jeunes chimistes ; c'est ici que Friedel donna la primeur de ses recherches ; il fut de ceux qui, suivant son maître et collaborateur Wurtz, contribuèrent le plus au triomphe de nos doctrines.

« Ce n'est pas l'heure de rappeler toute cette belle suite de travaux qui commence avec l'étude de l'acétone et la découverte des alcools secondaires.

« A la mort de notre maître Wurtz, Friedel se montra son digne successeur et devint le chef incontesté de l'école ; autour de lui vinrent se grouper de nombreux travailleurs, qui ont porté dignement notre drapeau et dont un grand nombre sont ici près de moi. S'il put réussir en cette tâche difficile, c'est qu'il avait, comme Wurtz, les qualités qui font les chefs d'école. Il savait encourager ses élèves, leur donner ses conseils sans compter, leur ouvrir le trésor de ses idées originales, discuter les leurs avec la bienveillance d'un ami et l'autorité d'un savant. Par cette existence honorable tout entière consacrée au travail, par sa grande bonté, son esprit généreux, il commandait le respect, en même temps qu'il

se conciliait l'affection de ses disciples. L'un d'eux me disait l'autre jour : « Nous sommes comme des enfants qui ont perdu leur père. »

« C'était un ami sûr, un cœur loyal, qui, dans les moments difficiles, sut se mettre au service des causes de justice et de vérité, sans s'inquiéter des attaques auxquelles il s'exposait.

« Notre Société lui rendra un juste hommage en insérant au *Bulletin* une étude détaillée de ses travaux. Aujourd'hui, Messieurs, j'ai voulu rappeler seulement combien il manquera à notre Société où nous étions accoutumés à voir cette belle et noble figure; mais je voudrais aussi vous dire combien est vive ma douleur en voyant disparaître ce compagnon de travail de mes jeunes années. Il y a plus de trente-cinq ans que je fis sa connaissance en ce laboratoire de Wurtz, où régnait la plus franche cordialité, la plus remarquable émulation, où, sous l'œil du maître, chacun s'efforçait d'apporter par ses découvertes des arguments nouveaux pour la défense des doctrines nouvelles. Il fut non seulement mon voisin de table, mais aussi mon maître, car il est de ceux qui m'aidèrent de leurs conseils au début de ma carrière. Que de fois dans ces derniers temps, arrivés tous deux à la vieillesse, nous nous plaisions à évoquer le souvenir de ce laboratoire où Wurtz apportait son entrain, sa gaieté, son ardeur toujours jeune.

« La Société chimique, en perdant Friedel, perd son ami le plus dévoué, son maître le plus illustre, mais sa pensée reste parmi nous avec les amis qui lui survivent, surtout avec ces jeunes savants qui furent ses disciples. »

M. AUGER a étudié l'éther oxyde du benzhydrol. Il a confirmé la formule donnée à cette substance par Linnemann et Friedel et Balsohn. L'expérience sur laquelle se basent Thörner et Zincke pour faire de ce produit un dérivé du tétraphényléthane est fautive; le chlorure d'acétyle ne fournit, en effet, avec cet oxyde, que de l'acétate et du chlorure de benzhydrol, et aucune trace de β -pinacoline.

M. BOUVEAULT a étudié les produits de l'électrolyse de l'éthylsuccinate de sodium

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CO}^2\text{C}^2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-CO}^2\text{Na} \end{array}$$

déjà effectuée par MM. Brown et

Walker et, plus récemment, par M. Etiax. Outre l'adipate d'éthyle, qui est le produit principal de la réaction et le propionate d'éthyle déjà signalés par les premiers auteurs, il a découvert deux nou-

veaux éthers, provenant de réactions secondaires sur l'acrylate d'éthyle à l'état naissant.

L'un est le β -oxypropionate d'éthyle, qui a été caractérisé par sa transformation en acide β -iodopropionique et iodure d'éthyle au moyen de l'acide iodhydrique gazeux ; il bout à 187° .

Le second, bouillant à $190-200^{\circ}$ sous 10 mm., constitue l'éther triéthylique d'un acide tribasique saturé de la série grasse dont l'étude se poursuit actuellement.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 14 AVRIL 1899.

Présidence de M. CAUSSE.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté après rectification du nom de M. Breteau à la place de celui de M. Moreau.

M. MOREL communique ses travaux sur les *éthers phosphoriques mixtes* qui ont été publiés dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*.

M. H. VITTENET décrit un *nouveau mode de préparation des carbimides aromatiques* dont il publiera les détails dans un prochain numéro du *Bulletin de la Société chimique de Paris*.

M. JUILLARD a examiné les acides sulfoniques qui prennent naissance quand on traite l'indigopurpurine par l'acide sulfurique. Ces acides qui cristallisent difficilement sont solubles dans l'eau, plus ou moins solubles dans l'acide chlorhydrique, la solubilité augmentant avec le nombre de groupes sulfoniques ; ils teignent en bain acidulé la laine et la soie en rouge purpurin.

Parmi ces corps, l'acide *indigopurpurine tétrasulfonique* $C_{16}H^9Az^2O_2(SO^3H)_4$, et l'acide *monosulfonique* $C_{16}H^9Az^2O_2(SO^3H)$ ont été isolés à l'état de sels de baryum et de calcium. Le tétrasulfonate de calcium est très soluble dans l'eau froide, le tétrasulfonate de baryum est un peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude.

Le monosulfonate de calcium est peu soluble dans l'eau froide,

assez soluble à chaud. Les sels alcalins de ces acides sont aisément solubles dans l'eau. M. Juillard utilise les *acides indigopurpurine sulfoniques* (solution à 1 0/00 d'indigopurpurine traitée par 10 gr. d'acide sulfurique monohydraté pendant quelques heures, puis étendue d'eau) pour le dosage de l'indigotine dans certaines marques rouges d'indigo Java très riches en indigopurpurine; ces indigos sont fournis par des *Indigofera* dont la graine est originaire de la côte orientale d'Afrique (Natal).

En général, les fabricants de carmin d'indigo analysent cette matière en la dissolvant dans l'acide sulfurique, puis teignent avec la solution étendue d'eau au millième des écheveaux de laine ou de soie qu'on compare à d'autres de même poids, teints en même temps et dans les mêmes conditions, avec une solution titrée d'acide indigotinedisulfonique pur. Les résultats donnés par cette méthode sont suffisamment rigoureux au point de vue technique si les indigos sont bleus, c'est-à-dire privés ou pauvres en indigopurpurine; s'ils sont rouges, au contraire, les résultats sont faussés par la présence des acides indigopurpurine sulfoniques qui, en ajoutant aux teintures bleues le ton purpurin qui leur est propre, rendent difficile l'appréciation de la richesse en bleu carmin, en d'autres termes de la valeur tinctoriale proprement dite, seule estimée du praticien.

On y remédie en ajoutant, à chaque bain de teinture, une quantité d'acide indigopurpurine sulfonique inversement proportionnelle à celle donnée par un dosage préliminaire de l'indigopurpurine; chaque bain ayant alors la même teneur en indigopurpurine, les essais de teinture deviennent bien comparatifs.

L'indigopurpurine est assez soluble à froid dans l'aniline et la diméthylaniline, tandis que l'indigotine est insoluble au-dessous de 100° C. C'est sur cette différence de solubilité que M. Juillard base un mode de préparation et de dosage de l'indigopurpurine contenue dans l'indigo.

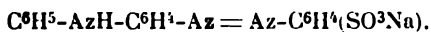
La préparation s'effectue en traitant un indigo riche en indigopurpurine, réduit en poudre fine par 20 fois son poids d'aniline à 100° C. Au bout d'une demi-heure, on filtre, l'indigopurpurine cristallise par le refroidissement du dissolvant en petites aiguilles aciculaires caractéristiques. On recueille les cristaux sur filtre, lave à l'alcool et sèche.

Pour la doser, on verse dans un tube à essai 0^{gr}.10 d'indigo réduit en poudre impalpable et 4 cc. de diméthylaniline; on fait bouillir à feu nu pendant quelques secondes, laisse refroidir, verse le liquide sur un petit filtre et lave le tube et le filtre avec de la

diméthylaniline; le filtratum amené à 10 cc. est comparé au colorimètre avec une solution d'indigopurpurine pure titrée. Quelques marques d'indigo ainsi analysées témoignent d'une teneur de 10 0/0 d'indigopurpurine et même davantage.

M. Juillard préfère cette méthode qu'il a indiquée à la Société, il y a un an, à celle proposée récemment par M. Koppeschaar (*Zeit. anal. Ch.*, 1899, p. 1) où l'extraction de l'indigopurpurine a lieu au moyen de l'acide acétique; dans la première, les quantités de dissolvant sont plus réduites et l'on peut aisément effectuer plus de dix dosages en moins d'une heure.

M. Juillard décrit ensuite quelques matières colorantes qui prennent naissance en faisant réagir en présence de l'acétate de soude en solution aqueuse les diazoïques de la paranitraniline, métanitraniline, des acides para et méta sulfaniliques, etc., *sur l'orangé IV et le jaune métanil* (sels de sodium des acides phénylamidoazobenzol para- ou métrasulfoniques)



Para ou méta.

Ces couleurs teignent la laine et la soie en bain acide et même en bain neutre en nuances allant de l'orangé au brun. Leur constitution chimique est encore à établir; il est toutefois probable que le deuxième diazoïque n'est pas fixé, comme le premier, au noyau benzénique, mais est soudé au AzH de la molécule diphénylamine. L'azote deviendrait pentatomique, fait qui est corroboré par la propriété que possède l'orangé IV de s'oxyder en présence du ferrieyanure de potassium; une molécule d'orangé IV, traitée par 2 molécules de ferrieyanure en solution alcaline à la température du bain-marie, se transforme en effet rapidement en une matière colorante orangée. L'eau oxygénée réagit beaucoup plus lentement.

Les couleurs formées par les acides méta- et parasulfanilique sont sans doute identiques à celles que l'on observe souvent au cours de la fabrication de l'orangé IV et du jaune métanil et qui sont renfermées dans les eaux-mères; elles sont isolées par précipitation avec un acide minéral dilué à l'état de pâte qui se solidifie peu à peu.

Des matières colorantes de constitution voisine semblent contenues également dans quelques marques peu titrées de jaune indien; ces faits doivent contribuer à élucider la constitution de ces matières colorantes dont M. Juillard fait actuellement l'étude.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**N° 100. — Recherche de l'iode dans l'air;
par M. Armand GAUTIER.**

On sait depuis longtemps que l'iode fait partie constitutive de quelques principes organiques naturels des animaux et des plantes : on connaît sa présence dans le foie des poissons et dans l'huile qu'on en extrait ; il a été signalé dans le lait, les œufs, etc. Chez les végétaux, sa présence a été constatée dans quelques crucifères, dans le tabac, et surtout dans les algues et oscillariées. La découverte relativement récente de la thyroïdine, par E. Baumann (1), est venue donner un nouvel intérêt à la question de l'origine et de l'état de l'iode dans les êtres vivants. Ce principe, indispensable à l'économie, constitutif de quelques glandes spécifiques, provient-il de l'air, des eaux, des aliments ? Provient-il des trois à la fois ? La suite de mes recherches sur les corps rares de l'atmosphère devaient me conduire à examiner de nouveau l'air à ce point de vue.

Je rappelle que de 1848 à 1852, de très nombreux travaux furent publiés à ce sujet. Le premier, Cantù en Italie, avait signalé l'iode dans les eaux potables et parlé de sa diffusion probable dans l'air, aussi bien que chez les plantes et les animaux. Peu à peu, en France, M. A. Chatin, en 1850, annonça que l'air contenait, en effet, de l'iode aux doses *minimum* de 1/80° à 1/200° de milligr. par 10 mètres cubes, c'est-à-dire dans le volume que respire journellement un homme adulte. D'autre part, 10 litres d'eau de pluie lui fournirent 1/2 milligr. de ce métalloïde. Marchand, à Fécamp. Bussy, à Paris, confirmèrent ces faits (2) ; mais, ils furent niés par

(1) *Zeits. physiolog. Chem.*, 1896, t. 21, p. 319 et 481 ; t. 22, p. 16, et *Munch. med. Wochen.*, 7 et 28 avril 1896, p. 4, 319 et 481. — On sait que la glande thyroïde, pesant environ 30 gr. à l'état frais chez l'homme, contient en moyenne 0^{sr}.030 d'iode ; que les glandes parathyroïdes en sont encore plus riches, et qu'une matière albuminoïde iodée a été aussi trouvée dans la glande pituitaire par Schitzler et Ewald.

(2) Voir *Comptes rendus Acad. sciences*, t. 31, p. 868 ; t. 32, p. 609 ; t. 33, p. 529 ; t. 34, p. 14, 51 et 54 ; t. 35, p. 508 ; t. 37, p. 724 et 958 ; t. 38, p. 83 ; t. 46, p. 399 et 807 ; t. 50, p. 421.

Baumhauer, à Amsterdam; Lohmeyer, à Göttingen; Martin, à Marseille, ainsi que par de Lucca, qui opéra sur 10 et 20000 litres d'air à la fois à Paris, puis à Pise (1).

On en est resté là, et l'on peut se demander à cette heure si l'iode existe ou non dans l'air atmosphérique, et au cas où il s'y rencontrerait, sous quelle forme il s'y trouve et quelles sont son origine et sa signification.

Pour répondre à ces questions, j'ai examiné l'air recueilli en divers lieux, séparant sur place les parties gazeuses des corps en suspension et examinant attentivement chaque portion.

L'air était filtré dans un large tube de verre contenant, sur une longueur de 14 à 15 centimètres, de la laine de verre un peu tassée, où il déposait ses poussières. Il passait ensuite dans un barboteur tubulaire spiroïdal, que j'ai imaginé à cet effet et que je décrirai bientôt, absorbeur très puissant, qu'il parcourait sur une longueur de 1 m. 50 environ, en se lavant parfaitement dans 15 à 20 cent. cubes d'une lessive de potasse concentrée. Il y déposait l'iode et les substances iodées qu'il pouvait contenir. De là, l'air arrivait à une série de tubes disposés pour d'autres besoins et passait au compteur.

Les substances iodées de l'atmosphère se répartissaient alors en trois catégories : (a) *Substances solides solubles dans l'eau, déposées sur la bourre de laine de verre* ; (b) *substances solides, déposées sur la même bourre, mais insolubles dans l'eau* ; (c) *substances gazeuses dissoutes dans la potasse ou combinées à elle*.

Les divergences des résultats contradictoires publiés par les auteurs tenant en majeure partie aux méthodes qu'ils ont employées pour rechercher les traces d'iode, je donnerai ici quelques détails sur le mode opératoire que j'ai suivi.

(a) *Iode des substances fixes solubles dans l'eau*. — Pour rechercher l'iode qui peut avoir été retenu par la bourre de verre, on assujettit verticalement le tube filtre chargé des poussières de l'air au-dessus d'un petit filtre de papier sans pli (2), puis on verse goutte à goutte dans cet appareil de l'eau distillée pure. Les 8 à 10 centimètres cubes d'eau de lavage ainsi filtrées sont additionnés

(1) Voir *Comptes rendus*, t. 47, p. 664; t. 49, p. 170; t. 50, p. 177, et *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1854, t. 25, p. 192.

(2) La grande difficulté de ces recherches est moins de trouver des traces d'iode que de n'en pas trouver. En effet, la plupart des réactifs employés, l'eau distillée, le papier, l'alcool, la potasse, le verre lui-même, les métaux des capsules peuvent en contenir. L'iode existe généralement dans le cuivre, souvent dans l'argent et le fer. J'en ai dosé 0^m,16 dans 100 gr. de potasse ordinaire en plaques. Il faut donc s'assurer soigneusement d'avance, dans ces expériences,

de 0^{cc},10 de potasse exempte d'iode, puis évaporés à sec au b. marie dans une petite capsule de porcelaine; le résidu est séché et très légèrement calciné pour détruire la matière organique. On reprend par 1 centimètre cube d'eau et l'on verse sur un tout petit filtre placé sur un tube à essai. On lave goutte à goutte à l'eau distillée et, refroidissant la liqueur dans la glace, on la sursature d'acide sulfurique pur étendu. A ce moment, le volume total doit pas dépasser 2^{cc},5. On ajoute alors 0^{cc},5 de sulfure de carbone rectifié (1), puis un tiers de centimètre cube environ d'une dilution de nitrite de soude au 20°. On bouche le tube (qui doit être presque plein) et on l'agite bien. Tout l'iode est ainsi recueilli par le dichlorure de carbone qui se colore plus ou moins en rose violacé s'il y a de l'iode (2). On compare cette coloration avec celles que donnent, *dans les mêmes conditions*, les mêmes volumes de liqueurs titrées, contenant 1, 2, 3... 10/300^{cc} milligr. d'iode, et l'on conclut de cette comparaison à la quantité d'iode cherchée. On peut ainsi déceler jusqu'à 1/500^e de milligramme d'iode et apprécier des différences d'environ 1/300^e de milligramme de ce métalloïde (3).

(b) *Iode des substances solides insolubles dans l'eau* (poussières iodées, schizophytes, algues, spores iodées...). — La bourse de verre ci-dessus lavée à l'eau froide et le petit filtre où ont passé les eaux de lavage de (a) sont, après dessiccation légère, immergées à froid dans une solution très concentrée de potasse pure mêlée de potasse en plaques (trois fois le poids de matière à essayer), placée dans une capsule de nickel pur. On chauffe le b. marie lentement jusqu'à fusion ignée qu'on maintient 4 à 5 minutes. On refroidit, reprend par un peu d'eau pure et verse, sans filtrer, dans une longue éprouvette refroidie dans de la glace. Au moyen d'un entonnoir à long col, on fait tomber peu à peu au fond du mélange de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à saturation complète de l'al-

que tous les réactifs employés en sont exempts et toucher le moins possible aux iodures ou à l'iode dans le laboratoire durant ces recherches. Tout cela pour éviter la dernière cause d'erreur, qu'on a autrefois invoquée contre M. Chatin, tout à fait minime ainsi que je m'en suis assuré.

(1) Bien préférablement au chloroforme.

(2) Aussi bien l'iode des iodures que celui des iodates, s'il y en a; toutefois celui-ci n'est déplacé par le gaz nitreux qu'un peu plus lentement, seulement en présence d'un excès de gaz nitreux (10 fois environ la quantité théorique).

(3) S'il y avait du brome, comme dans l'eau de mer et certains aliments (Bouquet), il faudrait le séparer par la méthode de Decan (Distillation avec le bichromate de potasse) qui chasse tout l'iode sans toucher aux bromures. Nous la décrirons ailleurs.

On réalcalinise avec une goutte de potasse pure et l'on filtre. La liqueur est évaporée au bain-marie jusqu'à commencement de cristallisation du sulfate de potasse, et précipitée dans la capsule même, par de l'alcool à 83°. On laisse bien refroidir et l'on filtre. La liqueur alcoolique est mélangée de son volume d'eau et évaporée au bain-marie ; le résidu est traité successivement comme il est dit en (a).

(c) *Iode des parties gazeuses de l'air lavées dans la potasse ou combinées à elle.* — La potasse ayant servi à laver l'air soigneusement filtré, comme il a été dit, est mélangée de deux volumes d'eau, saturée dans une éprouvette étroite placée dans la glace, par de l'acide SO_4H^2 étendu, puis l'opération se continue comme en (b).

Telles sont les précautions que je recommande pour appliquer cette méthode très sensible et très exacte (1).

Pour des raisons qu'on développera plus loin, j'ai voulu successivement opérer la recherche de l'iode atmosphérique sur l'air de Paris, des bois, de la haute montagne et de la mer ; voici d'abord mes résultats :

A. — Air de Paris.

I. — Air du boulevard Saint-Germain (École de médecine). Air recueilli à 3^m,80 au-dessus de la chaussée, de mai à novembre 1898, temps généralement beau.

Volume total d'air (températures et pressions variables).....	1450 litres.
Iode fixe soluble dans l'eau (iodures, iodates, etc.).	Nul.
Iode fixe insoluble dans l'eau (poussières, algues, spores).....	Perdu (2).
Iode volatil arrêté dans la lessive de potasse (iode libre; HI, corps iodés volatils).....	Nul ou moindre que 1/500 ^e de mgr.

II. — Air aspiré au même lieu, mêmes conditions, de novembre 1898 à mars 1899.

Volume total de l'air.....	3868 litres.
Iode fixe soluble dans l'eau.....	Nul.
Iode fixe insoluble.....	0 ^m 27,005.
Soit en moyenne pour 1000 lit. d'air (calculés à 0° et 760°).....	0 ^m 27,0035.
Iode volatil (iode libre, HI, vapeurs organiques...).....	Nul ou inférieur à 1/300 ^e de mgr.

(1) Le principe en est dû à Rabourdin (*C. R.*, t. 31, p. 784).

(2) On a reconnu que la potasse employée dans ce cas contenait des traces d'iode.

B. — *Air des bois.*

III. — Air des bois de Lainville (Seine-et-Oise). Altitude 170 mètres. Expériences faites les 27, 28 et 29 juillet 1898 en pleine forêt. Beau temps. Air du jour et de la nuit.

Volume total de l'air (calculé à 0° et à 760°)..... 380 litres.
Iode sous ses trois formes..... Nul ou inférieur à
1/500° de mgr.

C. — *Air de la haute montagne.*

IV. — Air pris au pied du pic Canigon (Pyrénées-Orientales). Altitude 2400 mètres; fond de vallée rocheuse du Pla de Cadi. Beau temps. Air aspiré jour et nuit à 2 mètres au-dessus d'un grand névé, les 6, 7 et 8 août 1893.

Volume total de l'air (réduit à 0° et 760°)..... 184^{lit.}, 7.
Iode fixe sous ses trois formes..... Nul ou inférieur à
1/500° de mgr.

D. — *Air de la mer.*

V. — Air pris à 60 kilomètres environ de côtes, au phare de Roches-Douvres établi sur un rocher à l'entrée de la Manche (N.-E. de Brest). Bon vent W.-N.-W. soufflant depuis quelques jours du plein Atlantique. Beau temps, mais mer agitée. Air aspiré nuit et jour à 13 mètres au-dessus du niveau de la plus haute mer. (Expériences faites les 22, 23, 24 et 25 octobre 1895).

Volume d'air aspiré (réduit à 0° et 760°)..... 331 litres.
Iode fixe soluble dans l'eau..... Nul ou moindre que
1/300° de mgr.

Iode fixe insoluble dans l'eau (algues microscopiques, spores, débris divers)..... 0^{mgr.}, 0055.
Soit pour 1000 lit. d'air, à 0° et 760°..... 0^{mgr.}, 0167.

Iode gazeux (iode libre, acide iodhydrique, gaz iodés)..... Nul.

De cet ensemble de constatations, il résulte que :

1° L'air de Paris contient moins de 1/500° de milligramme d'iode, libre ou à l'état de gaz iodés, dans 4000 litres environ.

Sous cette forme, l'iode n'existe pas ou n'existe pas en quantité sensible, dans l'air de Paris, des bois, de la montagne ou de la mer.

2° Il en est de même de l'iode qui pourrait se trouver dans l'air à l'état de sels solubles, iodures, iodates ou autres, sous la forme de poussières tenues en suspension.

3° Mais au contraire, pourvu qu'on agisse sur 2000 à 3000 litres d'air à Paris, sur 200 à 300 litres à la mer, on trouve toujours dans

ir une petite quantité d'iode sous forme d'une substance fixe et soluble dans l'eau. *Cet iode ne devient sensible qu'après que le tre où il s'est déposé a subi l'action de la potasse fondante.* Il semble donc contenu dans l'air sous forme de principes iodés complexes, tels que ceux qu'on trouve dans les algues, lichens, schizomyces, etc.

Pour bien éclairer cette partie du problème, savoir la nature et origine de cet iode, remarquons d'abord que nous avons trouvé sous forme d'iode fixe et insoluble dans l'eau :

Pour 1000 litres, calculé à 0° et 760°, d'air de Paris..	0,0013 ^{mgr}
— — — de la mer.	0,0167

C'est-à-dire que l'air de la mer contient 12 fois plus d'iode dans ses matières en suspension que celui de la ville. Il semble donc qu'on doive en induire que la mer est l'origine principale de l'iode atmosphérique. Mais, d'autre part, l'air de la mer ne contient, quand souffle du plein Océan Atlantique, surtout depuis plusieurs jours, aucune poussière minérale, et les seuls corps en suspension dans l'air sont, d'une part, les particules salines originaires de l'eau ulvérisée, de l'autre, les matériaux qui lui viennent du *plankton*, c'est-à-dire de cet immense réseau d'infusoires, algues, zooplankton, etc., qui vit à la surface des eaux marines et jusqu'à une certaine profondeur, et qui laisse arriver dans l'air de la mer ses débris, spores et autres organismes microscopiques, généralement iodés, qu'on recueille en filtrant l'air de la mer sur la boue de terre. Je démontrerai ailleurs que l'eau de la mer, contrairement à l'opinion commune, et du moins à la surface et jusqu'à une certaine profondeur, ne contient pas trace d'iodures ou d'iodates. L'iode de l'air soufflant de la pleine mer depuis plusieurs jours ne contenant, d'autre part, aucune poussière terrestre, il en résulte qu'il ne saurait être d'origine minérale, et étant d'ailleurs douze fois plus abondant à la mer que dans l'air des terres, il semble donc bien être d'origine marine. Si l'on joint à cette considération que l'iode ainsi recueilli dans l'air est insoluble dans l'eau et qu'il ne devient sensible aux réactifs qu'après fusion à la potasse, on est amené à conclure que, ne se trouvant pas à l'état de poussières minérales, l'iode de l'air de la mer provient en majeure partie, si ce n'est en totalité, des microorganismes iodés en suspension dans cet air. Par conséquent, l'air du continent, qui se mélange sans cesse avec celui qui a parcouru les immenses espaces maritimes, doit contenir aussi, sinon tout, au moins la majeure partie de son iode sous la même forme.

S'il en est ainsi, si l'iode qu'on trouve dans l'air est contenu à l'état d'algues, spores ou principes organiques en provenant, ce métalloïde, entrant dans la composition des particules les plus légères que charrient les vents, doit être d'autant plus abondant dans les poussières de l'air qu'on les recueille sur des points plus élevés, les parties minérales plus denses et dénuées d'iode se déposant les premières.

C'est ce que j'ai constaté. De fines poussières que j'ai recueillies à 40 mètres au-dessus du sol de Paris, sous la colonnade du dôme du Panthéon, où ne pénètre pas le public et où ces poussières se déposent à l'abri de la pluie, mais non du vent qui en enlève les parties les plus légères, m'ont donné :

Iode pour 100 grammes de poussière..... 0^{mg},066

Plus haut, à 77 m. au-dessus de la rue, sur le bandeau de pierre calcaire de la lanterne qui surmonte le dôme de cet édifice, j'ai recueilli, du côté nord, une matière noir verdâtre, formée de parties légèrement adhérentes à la pierre, mélange de particules charbonneuses et minérales, de mousses, algues microscopiques, spores et bactéries, etc., qu'a bien voulu déterminer mon savant confrère M. Bornet, de l'Institut. Ce dépôt lichenoïde m'a donné :

Iode pour 100 grammes de poussières..... 0^{mg},551

Ce dépôt poussiéreux, formé à 77 mètres au-dessus de la place du Panthéon, contient donc une quantité d'iode plus de 8 fois supérieure à celle que l'on trouve dans les poussières plus lourdes déposées à 37 mètres plus bas, et celles-ci sont elles-mêmes notablement plus riches en iode que celles du sol.

L'iode se trouve donc dans les poussières et accumulé dans leurs parties les moins denses, en particulier dans celles qui sont notablement riches en algues et autres êtres inférieurs, comme l'indique l'observation microscopique ; il est surtout abondant dans l'air de la mer, tout à fait dénué de poussières minérales, mais riche en spores et algues en suspension ; il ne devient sensible qu'après fusion à la potasse. Ces diverses constatations nous font penser que la majeure partie de l'iode de l'air est originaire des algues, schizophytes et spores iodés d'origine marine. Rien ne démontre toutefois que les végétaux terrestres inférieurs ne puissent fournir à l'air une partie de ce métalloïde.

Au contraire, l'iode ne paraît pas exister dans l'air, du moins en quantité sensible aux réactifs les plus délicats, soit à l'état d'iodures alcalins ou alcalino-terreux issus de la mer ou du sol, soit

us celui d'acide iodhydrique, ou même de vapeurs d'iode qui pourraient provenir de la décomposition des iodures alcalins grâce l'action simultanée de l'oxygène et de l'acide carbonique (Berthelot) ou sous l'influence de l'ozone. Je n'en ai pas trouvé sous ces diverses formes 1/500^e de milligramme dans 4000 litres d'air. L'air des bois, de la montagne et de la mer elle-même, ne m'a pas fourni trace d'iode sous la forme d'iode soluble ou volatil, minéral ou organique.

On comprend maintenant comment divers expérimentateurs habiles ont pu, même en opérant sur de grands volumes d'air, arriver à propos de cette délicate question de la présence de l'iode dans l'atmosphère, à des résultats contradictoires suivant qu'ils filtraient ou non l'air qu'ils mettaient en expérience, et suivant aussi que le courant gazeux, plus ou moins rapide, entraînait à travers les laveurs tout ou partie des corpuscules en suspension, suivant enfin qu'ils détruisaient ou non par la potasse fondante les principes dans lesquels l'iode reste latent.

Quelque minimales qu'elles soient, les petites proportions d'iode contenues dans l'air ont leur importance, d'une part, parce que tout ce qui touche à ce grand milieu où nous vivons nous intéresse particulièrement, ensuite parce que la forme sous laquelle cet iode existe dans l'air à l'état de principes iodés organiques très actifs peut avoir un grand intérêt en physiologie et thérapeutique.

N° 101. — Sur la décomposition de l'oxyde de carbone en présence des oxydes métalliques; par M. O. BOUDOUARD.

J'ai indiqué précédemment les résultats que j'avais obtenus en étudiant à 445° la décomposition de l'oxyde de carbone en présence des oxydes métalliques (1); j'ai poursuivi ces recherches à la température de 650°.

J'ai employé le même dispositif expérimental, mais j'avais la précaution d'envelopper les tubes de verre dans une laine de clinquant de façon à les préserver des déformations que le verre peut prendre à la température de 650°; ce point 650° est en effet la limite à laquelle le verre se ramollit sans cependant fondre ni perdre la forme sous laquelle il a été amené. Ces tubes étaient garnis de grains de ponce imprégnés d'oxydes métalliques (fer, nickel ou cobalt); on faisait arriver le gaz oxyde de carbone, et lorsque le dépôt de charbon commençait à apparaître (il faut ici un temps plus long qu'à 445°), on scellait les tubes et on les laissait

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 21, p. 239.

chauffer pendant des temps plus ou moins longs. Pour les raisons déjà indiquées, l'extraction des gaz devait se faire à chaud.

Les tubes de verre sont chauffés dans un four Mermet, et la température est repérée au moyen d'un couple thermoélectrique de M. H. Le Chatelier. J'ai employé le galvanomètre à lecture directe présenté à la Société de physique par M. Le Chatelier; dans ce modèle construit par M. Pellin, le cadre mobile est suspendu par un fil droit de 20 c. environ de longueur, le fil de retour étant constitué par une spirale noyée dans le fer doux de façon à maintenir sa température constante; la sensibilité est suffisante, et on peut faire les mesures avec une approximation de 15°. J'ai aussi utilisé le galvanomètre à microscope, modèle Carpentier, qui donne une approximation plus grande que l'appareil précédent.

Les expériences ont été faites sur des poids d'oxydes métalliques qui ont varié dans le rapport de 1 à 30; les temps de chauffe ont également varié, de 8 minutes à 9 heures. Les résultats obtenus sont les suivants :

QUANTITÉ D'OXYDE	8 MINUTES.		6 HEURES.		7 HEURES.		9 HEURES.	
	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.
1 ^{er} Oxyde de fer :								
0 ^{gr} ,0673	18,6	81,4	39,1	60,9	»	»	»	»
0 0224	9,8	90,2	23,1	76,9	»	»	»	»
0 0022	2,1	77,9	22,5	77,5	»	»	»	»
2 ^o Oxyde de nickel :								
0 ^{gr} ,15	31,3	58,7	42,5	57,9	»	»	»	»
0 05	6,9	93,1	27,5	72,5	»	»	»	»
0 005	1,5	98,5	25,0	75,0	»	»	»	»
3 ^o Oxyde de cobalt :								
0 ^{gr} ,15	39,7	50,3	61,5	38,5	50,1	39,0	63,0	37,0
0 15	»	»	»	»	»	»	60,0	40,0
0 05	33,3	65,7	60,9	39,1	»	»	»	»
0 005	20,0	80,0	39,2	60,8	»	»	»	»

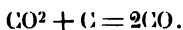
La réaction de décomposition de l'oxyde de carbone est donc fonction du temps, et elle dépend aussi de la quantité d'oxyde métallique présent. La quantité d'acide carbonique formé croît d'une façon régulière, mais tandis qu'à la température de 445°, la décomposition de l'oxyde de carbone finissait par être totale, à 650°, elle est limitée : les expériences faites en présence de l'oxyde de cobalt montrent que la réaction s'arrête lorsque le mélange gazeux contient 61 0/0 d'acide carbonique et 39 0/0 d'oxyde de carbone.

Dans cette série de déterminations, on remarquera que, pour arriver au terme de la réaction, il faut encore un temps moins long avec les oxydes de cobalt et de nickel qu'avec l'oxyde de fer. L'oxyde de nickel semblerait avoir une action moins accélératrice; mais d'après le mode de chauffage employé, il se produit des variations inévitables de température qui d'une expérience à l'autre peuvent atteindre 25°; et comme la variation de décomposition entre 0 et 100 0/0 se fait dans un intervalle très resserré de température, il peut se produire des écarts notables entre des expériences censées faites à la même température.

(Travail fait au Collège de France, laboratoire de M. Le Chatelier.)

N° 102. — Sur la décomposition de l'acide carbonique en présence du charbon; par M. O. BOUDOUARD.

On sait qu'un courant de gaz carbonique, passant sur du charbon chauffé au rouge, dans un tube de porcelaine, lui cède la moitié de son oxygène et passe à l'état d'oxyde de carbone; on obtient ainsi un volume de gaz double de celui de l'acide carbonique employé :



Cette réaction se produit toutes les fois que dans un fourneau allumé, se trouve une couche épaisse de charbon; l'acide carbonique, formé dans les parties voisines de la grille, se décompose en passant sur le charbon rouge et donne de l'oxyde de carbone qui se dégage à la partie supérieure. Si la température est suffisamment élevée, ce gaz brûle avec la flamme bleue bien connue.

La réaction $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ n'est pas moins importante à envisager au point de vue industriel. L'emploi de l'acide carbonique comme auxiliaire dans la gazéification, basé sur cette réaction, a été mis à l'ordre du jour par la réalisation du nouveau four Siemens, très heureusement combiné pour permettre le passage des fumées sous le gazogène en telle proportion que l'on veut (1). Quelques ingénieurs même, séduits par la *régénération du carbone* comme on l'avait été au début par l'*extraction de l'hydrogène de l'eau*, pensèrent qu'il pouvait être avantageux d'alimenter des gazogènes avec de l'acide carbonique non emprunté aux fumées, par exemple, avec celui qui se dégage d'un four à chaux; mais on ne connaît pas de réalisation pratique de ce principe.

Je me suis donc proposé d'étudier la réaction $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ au

(1) E. DAMOUR, *le chauffage industriel et les fours à gaz*, p. 93.

point de vue quantitatif, à diverses températures. Une première série d'expériences a été faite à 650°.

Comme dans les recherches relatives à la décomposition de l'oxyde de carbone, j'ai employé des tubes en verre dans lesquels j'introduisais du charbon; ces tubes, remplis à chaud de gaz carbonique et scellés à la lampe, étaient chauffés pendant des temps qui ont varié de 8 minutes à 12 heures. Les expériences ont été faites, soit en présence de charbon de bois, soit en présence de charbon provenant de la décomposition de l'oxyde de carbone. Le charbon de bois avait été préalablement débarrassé des gaz occlus qu'il peut renfermer, particulièrement de l'hydrogène, en le chauffant au rouge dans un courant de chlore, puis lavé à l'eau et séché à 125°.

Si la réaction $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ a lieu effectivement, on doit constater une augmentation de volume du tube; c'est ce qui s'est produit dans chaque expérience, et plusieurs d'entre elles ont été négatives parce que, par suite de cette augmentation de volume, les tubes se brisaient. Pour remédier à cet inconvénient, surtout sensible dans les essais de longue durée, une extrémité du tube seule était scellée, l'autre recourbée plongeait dans le mercure; de cette façon la réaction s'accomplissait sans qu'aucune déformation de l'enveloppe ne produisit, et il suffisait de fermer le tube à la lampe lorsque le temps de chauffe était écoulé.

L'extraction des gaz à l'aide de la pompe était toujours faite à chaud.

Les résultats suivants ont été obtenus :

TEMPS DE CHAUFFE.	I. — CHARBON DE BOIS.		II. — CHARBON DE CO.	
	CO ₂ .	CO.	CO ₂ .	CO.
8 minutes.....	81,8	18,2	93,0	7,0
65 ".....	71,7	28,3	83,1	11,9
6 heures.....	65,2	34,8	70,9	29,1
8 ".....	63,1	36,9	"	"
9 ".....	62,4	37,6	60,2	39,8
12 ".....	61,5	38,5	"	"

Dans les deux séries, l'allure du phénomène est la même; dans la seconde, la vitesse de réaction semble être moindre, mais il faut remarquer que la quantité de charbon présent est beaucoup plus petite (25 fois).

La décomposition de l'acide carbonique en présence du charbon

oit donc d'une façon régulière; mais elle n'est pas totale. Elle arrête lorsque le mélange gazeux contient environ 61.5 0/0 de CO_2 carbonique et 38.5 d'oxyde de carbone. Ce qui est particulièrement intéressant, c'est que cette limite est précisément celle à laquelle on arrive en étudiant la décomposition de l'oxyde de carbone en présence des oxydes métalliques, à la même température 650° .

(Travail fait au Collège de France, laboratoire de M. Le Chatelier.)

**N° 103. — Sur les hydrates métalliques condensés ;
par M. E. SCHLUMBERGER.**

Dans un travail sur les oxydes condensés des terres rares (*Bull. Soc. chim.*, 20 février 1899), MM. Wyruboff et Verneuil, parlant de la « polymérisation » de certains oxydes métalliques, écrivent ce qui suit (p. 141) : « Des faits de cet ordre ont été entrevus depuis longtemps, sans qu'on y ait donné beaucoup d'importance ». Je ne puis laisser passer cette assertion, sans rappeler que, dans un travail sur quelques composés aluminiques, qui a paru dans le *Bulletin de la Société chimique* du 20 janvier 1895, j'ai étudié une série d'hydrates aluminiques, formés par la condensation successive, avec élimination d'eau, d'un nombre de plus en plus grand de molécules d'hydrate normal. Il est vrai que je n'ai pas employé le mot « polymérisation », mais celui de « condensation », lequel me paraît mieux exprimer, non seulement les faits que j'ai étudiés moi-même, mais la plupart de ceux, sinon tous ceux qui ont été observés par MM. Wyruboff et Verneuil; en effet, chaque nouvelle aggrégation de molécules est accompagnée d'une élimination d'eau, et l'hydrate plus condensé n'a plus la même composition centésimale que celui dont il dérive; le premier ne saurait donc être considéré comme un polymère du second, du moins au sens ordinairement attribué à ce mot. Quoi qu'il en soit, il me semble résulter de la publication de mon mémoire en 1895 que, déjà avant le travail de MM. Wyruboff et Verneuil, il s'était trouvé des chimistes pour « attacher quelque importance à cet ordre de faits »; et c'est là la première observation que j'avais à faire.

En voici une seconde. J'ai également montré dans mon mémoire que ces hydrates condensés ont une autre capacité de saturation que l'hydrate normal, sans que, pour cela, il m'ait paru se dégager de cette observation « une nouvelle conception de la basicité des sels » (p. 142 du mémoire de MM. Wyruboff et Verneuil). L'on peut parfaitement concevoir que, dans un hydrate métallique con-

tenant plusieurs OH, l'un seulement d'entre eux ou quelques-uns seulement d'entre eux soient remplaçables par un résidu acide; il n'y a là rien, semble-t-il, qui dépasse le cercle des idées universellement admises.

Au surplus, MM. Wyrouroff et Verneuil se défendent de vouloir étendre leur interprétation à tous les sels basiques; et, sur ce point, je suis absolument d'accord avec eux. Il semble bien plutôt que les combinaisons dont il s'agit ici forment une classe spéciale de sels, caractérisée par un ensemble de propriétés communes, notamment la nature colloïdale et l'état plus ou moins masqué du radical acide.

N° 104. — Sur la dissociation de l'oxyde de mercure;
par **M. H. PÉLABON.**

La dissociation de l'oxyde mercurique peut être étudiée de deux façon différentes. On peut se demander quel est l'état d'équilibre auquel on parvient quand on maintient à une température fixe et pendant un temps suffisamment long, un système renfermant de l'oxyde de mercure, de l'oxygène et du mercure liquide; et aussi comment se modifie cet équilibre quand la température prend des valeurs différentes. Ou bien on peut rechercher comment est limitée la décomposition de l'oxyde de mercure quand on ne maintient en présence de ce corps solide qu'un mélange homogène d'oxygène et de vapeur non saturée de mercure.

1° Dans le premier cas, la théorie thermodynamique de la dissociation indique que la tension de l'oxygène dans le système, ne dépend que de la valeur de la température, qu'elle ne dépend ni de la masse d'oxyde de mercure ni de la masse de mercure que le système peut contenir. Cette conséquence théorique est d'accord avec l'expérience, nous l'avons vérifiée de la manière suivante: des tubes scellés renfermant de l'oxyde de mercure et du mercure en excès sont maintenus à une température fixe; au bout d'un certain temps on les refroidit brusquement de manière à saisir la composition du système à la température de l'expérience; on peut admettre sans erreur sensible, du moins quand la température de l'expérience ne dépasse pas 650°, que la composition du système ne change pas pendant la durée très courte du refroidissement; la vapeur de mercure se condense évidemment, mais la masse d'oxygène ne change pas notablement. On détermine facilement la quantité de gaz oxygène que renferme le tube; connaissant le volume de celui-ci, on déduit par un calcul simple la valeur de la

pression du gaz à la température de l'expérience. Le vide était fait véritablement dans les tubes ou bien, ceux-ci étaient remplis d'oxygène sec à une pression voisine de la pression atmosphérique.

Entre 440 et 620°, limites de nos expériences nous avons pu constater que les pressions de l'oxygène exprimées en millimètres de mercure sont très exactement représentées par la formule

$$(1) \quad \log p = \frac{m}{T} + n \log T + z,$$

où les constantes m , n et z ont respectivement les valeurs

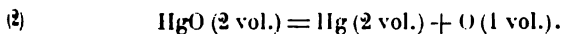
$$\begin{aligned} m &= -27,589, \\ n &= -57,58, \\ z &= +203,94711. \end{aligned}$$

Dans la formule (1) T représente la température absolue, les logarithmes sont les logarithmes vulgaires.

La pression de l'oxygène croît assez rapidement avec la température; à 440° elle n'est mesurée que par quelques millimètres de mercure, à 610° elle est égale à 1240 mm. environ.

* Dans le cas où le système étudié ne renferme plus de mercure liquide à la température de l'expérience la tension limite de l'oxygène dépend encore de la température, mais en outre, de la valeur de la tension de la vapeur de mercure.

Nous nous sommes proposé d'étudier un cas particulier, celui où la masse d'oxygène et la masse de vapeur de mercure se trouvent dans le mélange en proportions équivalentes. Le tube ne renferme au début que de l'oxyde de mercure qui se décompose suivant l'équation :



Par le même procédé que celui qui est indiqué précédemment nous avons pu déterminer, pour chaque valeur de la température la tension limite de l'oxygène. Les nombres obtenus montrent que cette pression croît beaucoup plus vite avec la température entre 440 et 620° que dans le cas étudié précédemment. A 500° la pression mesurée est de 980 mm. de mercure environ, à 610° elle est mesurée par une colonne de mercure de 5162 mm.

Les résultats des deux études permettent de soumettre au contrôle de l'expérience une conséquence de la théorie thermodynamique de la dissociation. On démontre, en effet, que dans tous les cas, *pour un système comme celui qui nous occupe, le produit*

de la pression de l'oxygène par le carré de la pression de la vapeur de mercure est un nombre positif dont la valeur dépend de la température seule (1).

Si l'on représente par π la pression de l'oxygène, par celle de la vapeur de mercure on peut écrire

$$(3) \quad \pi \varphi^2 = f(T).$$

Appliquons cette formule aux deux cas étudiés expérimentalement.

Dans le premier cas, la tension de la vapeur de mercure est toujours égale à la tension de la vapeur saturée de ce liquide à la température du tube, on aura donc :

$$(4) \quad p F^2 = f(T).$$

Dans le second cas, d'après l'équation (2) la pression de la vapeur de mercure est constamment double de la pression P de l'oxygène, on peut écrire :

$$(5) \quad P \cdot 4 P^2 = 4 P^3 = f(T).$$

Des équations (4) et (5) on tire :

$$(6) \quad p F^2 = 4 P^3.$$

Si cette relation est vérifiée, il est facile de montrer que la pression P doit s'exprimer par une équation de la forme (1)

$$(7) \quad \log P = \frac{M}{T} + N \log T + Z.$$

On peut aussi calculer directement les coefficients M, N et Z.

Les nombres que donnera cette équation devront être ceux que donne l'expérience directe.

Comme l'a montré M. J. Bertrand (2) les valeurs de la tension maxima de la vapeur de mercure sont assez exactement représentées par la relation

$$(8) \quad \log F = \frac{\mu}{T} + \nu \log T + \zeta,$$

à condition que l'on prenne pour valeurs des constantes respectivement les nombres :

$$\begin{aligned} \mu &= -2010,35, \\ \nu &= +3,8806, \\ \zeta &= -4,79092. \end{aligned}$$

(1) P. DUEM, *traité élémentaire de mécanique chimique*, t. 2, p. 232.

(2) J. BERTRAND, *thermodynamique*, p. 101.

Preons les logarithmes des deux nombres de l'équation (6)

$$\log p + 2 \log F = \log 4 + 3 \log P,$$

is remplaçons $\log p$ et $\log F$ par leur valeur, nous aurons

$$\log P = \frac{m+2\mu}{3} \frac{1}{T} + \frac{n+2\nu}{3} \log T + \frac{z-2\zeta \log 4}{3}.$$

est-à-dire la relation (7) si l'on pose :

$$M = \frac{m+2\mu}{3}, \quad N = \frac{n+2\nu}{3}, \quad Z = \frac{z+2\zeta - \log 4}{3}.$$

Ce qui donne immédiatement pour M, N et Z les nombres

$$\begin{aligned} M &= -10529,8, \\ N &= -16,61, \\ Z &= -64,58240. \end{aligned}$$

La relation (7) avec ces valeurs particulières des constantes donne pour P des valeurs qui sont à peu près celles que donne l'expérience.

Voici du reste quelques nombres trouvés expérimentalement que nous plaçons en regard de ceux que l'on calcule au moyen de l'équation (7)

Températures.	P observé.	P calculé.
500°	985 ^{mm}	972 ^{mm}
520	1392	1403
580	3610	3589
610	5162	5308

La vérification de la relation (6) est suffisante, si l'on tient compte de la difficulté des expériences, si l'on se rend compte aussi des erreurs que l'on peut commettre dans la mesure de la pression du gaz et aussi dans la mesure des températures supérieures à 500°.

Remarques. — Nous avons pu observer dans chacune des deux études que l'équilibre est atteint dans le système en un temps d'autant plus court que la température est plus élevée.

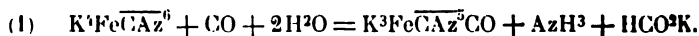
Aux températures inférieures à 350°, en présence de mercure en excès, la tension de l'oxygène n'est plus mesurable par le procédé que nous avons employé. La combinaison du mercure et de l'oxygène paraît être totale déjà à 180°, l'oxyde qui prend naissance à cette température est rouge et cristallin.

M. Myers (1) qui a fait de nombreuses expériences sur la dissociation de l'oxyde rouge de mercure a cru pouvoir conclure qu'à partir de 440° la décomposition de ce corps n'était plus limitée par une tension de gaz oxygène. Comme l'a fait observer H. Debray (2) l'appareil employé par M. Myers présentait des parois froides sur lesquelles la vapeur de mercure se condensait, la tension de la vapeur de mercure était sans cesse ramenée à une valeur très faible et l'équilibre ne pouvait plus s'établir.

Les expériences que nous avons faites en employant des tubes scellés dont les points sont à une même température nous ont montré qu'au-dessus de 440° la décomposition de l'oxyde de mercure est limitée ; mais en chauffant seulement la partie du tube qui renferme l'oxyde nous avons pu constater que la quantité d'oxygène mis en liberté croît proportionnellement au temps de chauffe (dans une expérience nous avons pu atteindre une pression maxima de 12 atmosphères). Quand l'oxyde est entièrement détruit, la proportion de gaz oxygène diminue lentement et encore de quantités proportionnelles au temps ou à peu près, à cause de l'oxydation du mercure qui se trouve déposé aux points du tube où la température est peu inférieure au point d'ébullition de ce liquide. Ces résultats sont d'accord avec les conclusions de M. Myers et l'interprétation de Debray.

N° 105. — Sur la théorie de l'action de l'oxyde de carbone sur le cyanoferrure de potassium dissous ; par M. J. A. MULLER.

En chauffant une solution aqueuse de prussiate jaune dans une atmosphère d'oxyde de carbone, j'ai montré (3) qu'il se formait du carbonylferrocyanure de potassium et, de plus, j'ai établi que la réaction se passait conformément à l'équation :



Cependant, en opérant dans les meilleures conditions de température expérimentées (130-135°), le coefficient de réaction ne dépasse guère 0,9, soit 90 0/0, même en employant une quantité d'oxyde de carbone un peu plus grande que celle théoriquement nécessaire. Si l'on augmente la proportion d'oxyde de carbone, le coefficient de réaction croît.

(1) MYERS, *D. ch. G.*, t. 6, p. 11; 1873.

(2) *Comptes rendus*, t. 77, 123, 1873.

(3) *Comptes rendus*, t. 126, p. 1121.

si, en chauffant pendant 48 à 50 heures, à 130-135°, dans le de Wiesnegg muni d'un régulateur d'Arsonval, un même ie, ou sensiblement, d'oxyde de carbone, en présence de ités décroissantes de prussiate dissous, j'ai obtenu les résul- uivants :

Proportion de CO par molécule de prussiate.	Coefficient de réaction.
1,3	0,91
1,7	0,96
3,2	0,98

augmentation du coefficient de réaction avec la proportion de de carbone pourrait faire croire que cette réaction est ée par la réaction inverse : il n'en est rien cependant, ou, du is, si cette réaction inverse se produit, elle ne joue qu'un rôle ndaire dans la limitation. Les expériences suivantes le prouvent. a chauffé pendant 50 heures, à 130-135°, dans une atmos- e d'azote, un mélange composé de

K^3FeCAz^3CO	1 ^{gr} ,576
AzH^3	0,081
HCO^2K	0,400
Eau	10 ^{cc}

!-à-dire un mélange contenant les trois premiers composés s les proportions de la réaction inverse de la réaction 1. A verture du tube, j'ai constaté que la quantité d'ammoniaque t restée la même, mais qu'il s'était néanmoins formé une quan- de cyanoferrure de potassium égale à 0^{gr},101, tandis que la eure partie du carbonylferrocyanure, c'est-à-dire 1^{gr},418, ait subi aucune décomposition.

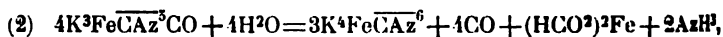
ans une seconde expérience, l'on chauffa dans les mêmes con- ons, c'est-à-dire pendant 50 heures, à 130-135°, dans une atmos- re d'azote, une solution de 1^{gr},576 de carbonylferrocyanure de assium pur dans 10 cc. d'eau. Le volume gazeux du tube était l à 79°, 5 à 25° et à la pression de 756 mm. A l'ouverture du e, j'ai d'abord constaté que ce volume gazeux avait pour com- ition, à l'état sec :

Oxyde de carbone	6.7
Azote (par diff.)	93.3
	100.0

uant au liquide, il renfermait en suspension, comme celui de périence précédente, un très faible précipité blanc verdâtre

contenant du fer. Il s'était formé 0^{gr},072 de prussiate ordinaire et 0^{gr},0028 d'ammoniaque; enfin, on a retrouvé 1^{gr},459 de carbonylferrocyanure de potassium inaltéré.

En admettant que le prussiate trouvé dans ce dernier essai soit formé d'après l'équation suivante :



il aurait dû se produire 0^{gr},0073 d'oxyde de carbone (trouvé : 0^{gr},0059) et 0^{gr},0022 d'ammoniaque (trouvé : 0^{gr},0028). Vu les petites quantités des différents composés dont il s'agit ici, ces nombres peuvent être considérés comme suffisamment concordants pour pouvoir en inférer que le cyanoferrure de potassium trouvé dans cette expérience s'est effectivement formé d'après l'équation 2 et que c'est uniquement, ou, du moins, en grande partie, cette réaction qui limite la réaction 1 dans la préparation du carbonylferrocyanure de potassium.

Si, dans l'expérience précédente, l'on remplace l'atmosphère d'azote par une atmosphère d'oxyde de carbone, la quantité de carbonylferrocyanure qui se décompose est presque nulle (0,3200). Dans ces conditions, la réaction 2 n'a donc, pour ainsi dire, plus lieu. Il en résulte qu'en chauffant une solution de prussiate en présence d'un excès suffisant d'oxyde de carbone, ce prussiate doit se transformer totalement, ou peu s'en faut, en carbonylferrocyanure : c'est ce que les expériences directes, relatées au commencement de cette note, ont déjà montré.

La dernière expérience dont il vient d'être question prouve que la résistance du carbonylferrocyanure de potassium à l'hydrolyse directe est plus grande, beaucoup plus grande, à 130-135°, que celle du cyanoferrure de potassium. En effet, en chauffant pendant 48 heures, à 130-135°, 30 cc. (1) d'une solution de prussiate à 200^{gr} de sel cristallisé par litre, il s'est formé 0^{gr},1380 de formiate de potassium et 0^{gr},0284 d'ammoniaque. L'un et l'autre composé proviennent de l'hydrolyse de 0^{gr},1075 CAZK qui fournit théoriquement 0^{gr},1388 HCO²K et 0^{gr},0282 AzH³. Pendant le chauffage, il s'était formé, en outre, un précipité jaune verdâtre pesant, à l'état sec, 0^{gr},103 et paraissant être un cyanure complexe de fer et de potassium (2).

(1) Le volume libre du tube était égal à 8 cc. seulement; il était occupé par de l'air.

(2) Traité par l'acide chlorhydrique fumant, une partie de ce précipité se dissout; en étendant ensuite le mélange d'eau, il se forme un précipité assez abondant de bleu de Prusse.

C'est donc au peu de stabilité du cyanoferrure dissous, comparée à celle du carbonylferrocyanure, en présence d'un excès d'oxyde de carbone et à une température ne dépassant pas notablement 30 à 135°, qu'on est conduit à attribuer la formation de ce dernier et au détriment du premier : en présence de l'eau, un groupe CAzK de la molécule de prussiate est hydrolysé; ce groupe CAzK est ensuite aussitôt substitué par une molécule d'oxyde de carbone avec formation de carbonylferrocyanure de potassium.

En tous cas, la présence d'oxyde de carbone libre est nécessaire à la formation de ce sel, car j'ai fait un nombre considérable d'expériences où il pouvait se produire théoriquement du carbonylferrocyanure, sans jamais obtenir trace de ce composé dans les cas où les mélanges ne se trouvaient pas en présence d'oxyde de carbone. D'autre part, l'eau n'est pas moins indispensable à la réaction. En effet, en chauffant pendant 50 heures, à 127-136°, du cyanoferrure de potassium sec, très finement pulvérisé et étalé en couche mince dans un tube contenant de l'oxyde de carbone sec (1^{me} 1) et qu'on scella ensuite, il ne s'est pas formé trace de carbonylferrocyanure de potassium.

N° 106. — Sur la séparation des ferrocyanures d'avec les carbonylferrocyanures et sur les dosages de ces composés; par M. J.-A. MULLER.

.I. — Dosages.

a) *Ferrocyanures.* — A la solution du ferrocyanure (4 à 5 gr. par litre), légèrement acidulée par l'acide nitrique ou par l'acide acétique, on ajoute du nitrate ou de l'acétate de plomb jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Après 12 heures, on filtre et lave le précipité aussi complètement que possible à l'eau bouillante; on le sèche, on le détache du filtre pour le traiter par un excès d'un mélange formé de 5 volumes d'acide sulfurique concentré et de 3 volumes d'eau. On couvre la capsule et on chauffe, d'abord très doucement, sur un bain de sable, puis plus fortement jusqu'à expulsion de l'excès d'acide sulfurique. La capsule est alors portée dans un moufle qu'on chauffe progressivement jusqu'au rouge (mais pas au rouge vif); on maintient quelque temps cette température, puis on laisse refroidir et l'on pèse le résidu formé d'un mélange de sulfate de plomb et d'oxyde ferrique. On fait les mêmes traitements sur le filtre encore imprégné de précipité et l'on ajoute le poids de ce second résidu au poids précédent. Dans ce dernier

traitement, on a soin d'humecter, après une première calcination le résidu d'acide sulfurique et de recommencer la calcination.

Le poids du mélange de sulfate de plomb et d'oxyde ferrique multiplié par 0,5378 donne celui du cyanoferrure de potassium correspondant.

En opérant ainsi, j'ai trouvé, en liqueur nitrique, 99,72 au lieu de 100 et, en liqueur acétique, 100,20 au lieu de 100.

b) Carbonylferrocyanures. — A la solution diluée, acidulée par l'acide acétique, on ajoute un excès d'acétate de cuivre pur. On filtre après un jour (1) et lave complètement le précipité (ce qui est très long). On met ensuite ce dernier, avec le filtre, dans une capsule en platine spacieuse et on l'arrose du mélange d'acide sulfurique et d'eau indiqué plus haut; on couvre la capsule et on la chauffe d'abord très doucement, sur un bain de sable, puis de plus en plus fort, jusqu'au rouge, de façon à brûler complètement le charbon restant. Le résidu est dissous dans l'acide chlorhydrique fumant, et, de la solution préalablement diluée, on précipite le cuivre à l'état de sulfure cuivrique qu'on transforme ensuite, après dessiccation, en sulfure cuivreux par la méthode de H. Rose.

Le poids de Cu^2S multiplié par 2,787 donne le poids de carbonylferrocyanure de potassium correspondant.

L'expérience m'a donné 99,12 au lieu de 100.

II. — Séparation.

Dans une solution de carbonylferrocyanure de potassium pur, légèrement acidulée par l'acide acétique, l'acétate de plomb ne produit pas de précipité; tandis que le cyanoferrure de potassium est complètement précipité, dans ce cas, comme on l'a vu plus haut, à l'état de cyanoferrure de plomb.

Mais si la solution de prussiate contient en même temps un carbonylferrocyanure, le précipité de cyanoferrure de plomb formé renferme une notable quantité de carbonylferrocyanure de plomb.

Voici comment, à la suite d'un grand nombre d'essais, j'ai réussi à séparer totalement les deux ferrocyanures :

A la solution étendue des ferrocyanures (4 à 5 gr. par litre), légèrement acidulée par l'acide acétique (8 à 10 gr. par litre), on ajoute peu à peu, en agitant, une solution d'acétate de plomb en léger excès; puis on abandonne le mélange à lui-même, dans l'obscurité, jusqu'à ce que le liquide surnageant se soit éclairci, ce

(1) Le liquide ne passe clair qu'après que le filtre est imprégné de précipité; la filtration est alors excessivement lente.

exige de un à deux jours. On décante alors soigneusement, à l'aide d'une pipette, le liquide clair qu'on filtre plusieurs fois, jusqu'à ce qu'il soit devenu parfaitement limpide, puis on y ajoute un excès d'acétate de cuivre pour en précipiter l'acide carbonyleferrocyannhydrique à l'état de sel cuivrique. Quant au précipité plombique, on le dissout dans un léger excès d'une solution de soude (1) et l'on coule le mélange, en agitant, dans de l'eau contenant assez d'acide acétique pour qu'après l'addition le liquide soit encore acide. Après avoir lavé le vase à précipiter contenant la solution sodique avec de l'eau acidulée et ajouté l'eau de lavage à la solution principale du précipité plombique reformé, on attend que le dernier se soit complètement déposé, en abandonnant dans une fiole noire obscure, pendant un jour environ, le vase qui le contient. La série des manipulations précitées est ensuite reprise encore une fois, une fois ne suffisant pas.

Après avoir fait ainsi trois dissolutions et reprécipitations successives du précipité plombique, on lave complètement ce dernier (on le dose comme il a été dit en a). Quant aux liquides séparés à la suite de chaque précipitation et addition d'acétate de cuivre, ils sont soumis à la filtration et le précipité de carbonyleferrocyanure de cuivre bien lavé est traité comme en b).

En opérant exactement comme il vient d'être dit, un mélange imposé de :

$K^4Fe\overline{CAz}^6$	0,7348 ^{gr}
$K^3FeCO\overline{CAz}^3$	0,6244

il a donné :

$K^4Fe\overline{CAz}^6$	0,7302 ^{gr}
$K^3FeCO\overline{CAz}^3$	0,6267

soit 99,37, au lieu de 100, du premier sel et 100,37, au lieu de 100, du second.

N° 107. — Sur l'électrolyse du thiosulfate d'ammonium ; par M. P. PIERRON.

On a proposé dernièrement (brevet Dupré, par exemple) d'introduire les hyposulfites dans l'électrolyse de certaines opérations électrométallurgiques ; il a paru intéressant de rechercher quelles informations peuvent subir ces sels sous l'influence du courant.

1) La soude de sodium bien exempte de chlore et d'acide sulfurique convient au traitement.

Les essais ont porté sur des solutions aqueuses de thiosulfate d'ammonium contenant 17,5 0/0 de sel anhydre. L'action des deux pôles a été étudiée séparément. Un vase poreux contenait la solution soumise à l'électrolyse ; une électrode cylindrique de platine des dimensions et du signe convenables y était suspendue ; l'autre électrode, en plomb, entourait le vase poreux et plongeait dans une solution de carbonate d'ammonium à 10 0/0 ; dans le cas où l'électrode extérieure est l'anode, il n'y aurait pas d'inconvénient à remplacer cette solution par de l'hyposulfite ; mais lorsque c'est la cathode, l'hyposulfite donnerait par réduction des sulfures qui pourraient envoyer à l'intérieur du vase poreux des ions HS — ou — S — et y compliquer ainsi les phénomènes. La température était maintenue voisine de 15° par un bain d'eau froide. La lame de platine a d'abord été employée comme cathode.

La densité du courant à la cathode étant de 10, 25 ou 40 ampères par décimètre, le phénomène de réduction conduit toujours à du sulfure d'ammonium ; il n'a pas été décelé d'autre produit de cette action et les phénomènes n'ont pas été examinés de plus près.

Si l'électrode intérieure est l'anode, les réactions sont plus complexes ; il fallait s'attendre à obtenir alors une partie des acides de la série thionique ; la méthode de Fordos et Gélis a été appliquée à leur recherche. L'acide sulfurique formé est déterminé à l'état de sulfate de baryum ; un titrage iodométrique donne le pouvoir réducteur total de l'acide sulfureux et de l'hyposulfite non transformé ; ce traitement à l'iode transforme les sulfites en sulfates, une nouvelle détermination de l'acide sulfurique fait donc connaître la teneur en acide sulfureux ; celui-ci connu, il est facile de déduire du pouvoir réducteur la teneur en acide thiosulfurique. Un courant de chlore en liqueur alcaline transforme tous les composés oxygénés du soufre, sauf l'acide dithionique, en acide sulfurique ; on détermine celui-ci et obtient par là le soufre contenu dans les 3 derniers acides thioniques ; enfin, si on évapore à sec, mélange le résidu de 3 fois son poids de chlorate de potasse et traite par HCl aqueux, tout le soufre passe à l'état d'acide sulfurique ; un dernier titrage de celui-ci donne donc par différence la teneur en acide dithionique ; dans les essais effectués, on n'en a pas décelé ainsi, ces deux dernières déterminations conduisant à des chiffres identiques. D'autre part, le nitrate d'argent ammoniacal n'est nullement troublé par les solutions électrolysées additionnées d'ammoniaque, elles le colorent à peine en brun ; elles ne renferment donc pas d'acide pentathionique. Dans ces conditions, on peut déterminer les acides trithioniques et tétrathioniques ; la solution neutre est sou-

mise à l'ébullition avec du cyanure mercurique en excès jusqu'à ce qu'elle ne se trouble plus. Les groupes SO^3H contenus dans les divers sels de la liqueur sont ainsi transformés en sulfates; le reste du soufre est éliminé à l'état de sulfure de mercure, ou mis en liberté. L'acide sulfurique est déterminé. Du chiffre trouvé, après réduction de la quantité d'acide sulfurique provenant des autres acides (sulfurique, sulfureux, hyposulfureux), on déduit la quantité de soufre que contiennent les acides thioniques. Soit P_1 ce poids de soufre; soit P_2 le soufre thionique total; si $3p_3$ est le poids de soufre contenu dans l'acide trithionique existant, $2p_3$ sera le poids contenu dans ses groupements SO^3H ; de même, si $4p_4$ est le poids du soufre total tétrathionique, $2p_4$ sera le poids contenu dans les groupes SO^3H tétrathioniques; d'où les équations

$$\begin{aligned} P_1 &= 2p_3 + 2p_4, & P_2 &= 3p_3 + 4p_4, \\ \text{Donc :} & & & \\ p_4 &= \frac{P_1 - 2p_3}{2}, & \text{et} & \quad p_3 = 2P_1 - P_2, \end{aligned}$$

(Tous les poids sont exprimés en soufre).

On reconnaît ainsi la présence de quantités notables d'acides trithionique (1).

Dans 200 cc. de la solution thiosulfurique, on a fait passer 28 ampères-heure sous des densités à l'anode de 40 amp., 15 amp. et 3 amp. par décimètre (le courant employé était de 1 amp., 1), à la température de 12-16°. Dès le début et pendant toute la durée du passage, il se dépose du soufre et se dégage de l'anhydride sulfureux; dans l'essai à 40 amp. de densité, ce soufre adhère fortement au platine, augmente la résistance au contact et provoque une élévation sensible de la température de l'électrode; les conditions d'expérience sont donc légèrement différentes de celles des autres essais. Dans les trois cas, l'électrolyte devient acide.

La méthode d'analyse exposée ci-dessus donne les résultats suivants :

Densité à l'anode.	40 amp. par decim.	15 amp.	3 amp.
S déposé.....	15.20	9.62	5.16
S sulfurique.....	7.20	5.92	5.32
S sulfureux.....	1.21	1.30	1.07
S trithionique.....	2.81	1.35	2.87
S tétrathionique.....	3.99	5.70	8.71

1 P_1 pourrait se mesurer par détermination de l'alcali total, après neutralisation exacte de la liqueur. En effet, chaque ammonium AZH^+ correspond, dans la série théorique à un groupement SO^3H .

De ces chiffres ressort l'augmentation du dépôt de soufre et la quantité d'acide sulfurique avec la densité du courant, et la diminution simultanée de l'acide tétrathionique. La proportion d'acide sulfureux reste sensiblement constante, celle d'acide trithionique présente une variation qu'il est difficile d'expliquer par suite de la complexité des phénomènes ; quant à sa présence, elle était à prévoir, d'après les travaux de Plessy (1) et Rathke (2), l'hyposulfite se trouvant ici en présence d'acide sulfureux et de sulfite acide. Il est aisé de comprendre, par contre, la variation inverse des quantités d'acide tétrathionique, d'une part, d'acide sulfurique et de soufre déposé, de l'autre. L'acide tétrathionique, en effet, résulte évidemment ici d'un phénomène d'oxydation, et non d'un phénomène d'addition, comme par exemple l'acide persulfurique ; la diminution du rendement aux densités élevées, qui généralement favorise ces unions, le prouve ; et d'ailleurs, pour que cette addition fût possible il faudrait que l'atonicité sulhydrique — $S-(SO_3H)_3$ prit une part prépondérante à l'électrolyse et fût, par conséquent, plus fortement dissociée que l'autre, ce qui est bien peu probable dans les solutions assez concentrées soumises à l'électrolyse. Au commencement donc de l'électrolyse, des ions — $SO_3.S.NH_4$ sont mis en liberté et se dédoublent en soufre, acide sulfureux et sulfate d'ammoniaque (3). Celui-ci prend aussitôt part à l'électrolyse en donnant de l'acide sulfurique qui rend la solution acide, et de l'oxygène qui transforme le thiosulfate en tétrathionate. Si la surface d'électrode est grande, au bout de peu d'instants, le sulfate à peu près seul s'électrolyse, étant le plus dissocié des sels en dissolution, et le phénomène d'oxydation en tétrathionate se poursuit. Si cette surface est faible, dans son voisinage l'électrolyse s'appauvrit en ions sulfuriques et le thiosulfate continue à s'électrolyser en donnant du sulfate, du soufre et de l'acide sulfureux ; le rendement en tétrathionate, qui est en rapport direct avec la quantité d'ions sulfuriques déchargés, diminue d'autant. A côté de ces phénomènes se produit une oxydation de l'acide sulfureux et peut-être une oxydation des acides thioniques qui ne permet pas de constater un parallélisme étroit entre ces deux suites de réactions ; ce qui conduit à cette dernière supposition c'est qu'on ne retrouve dans les liqueurs électrolysées, ni acide pentathionique, ni hydrogène sulfuré, qui devraient s'y trouver comme produits de destruction de l'hyposulfite sous

(1) *Ann. Chim. Phys.* t. 20, p. 162.

(2) *Jahresh.*, p. 163 ; 1863.

(3) $2[AzH_4.S.SO_3^-] = SO_2 + S^0 + SO_4.AzH_4^+$.

fluence lente de l'acide sulfurique mis en liberté (1). De petites quantités du premier ont pourtant pu être décélées dans les premières heures de l'électrolyse, mais elles ont disparu par la suite. Il faut donc que ces corps aient été détruits au fur et à mesure de leur formation sous l'influence oxydante du milieu, et les autres des thioniques, quoique plus résistants, doivent la subir également.

Ces produits de destruction de l'hyposulfite s'oxydent évidemment aux dépens de la formation du tétrathionate ; en supprimant l'acidité de la liqueur, par addition d'ammoniaque pendant l'électrolyse, on relèvera donc le rendement en tétrathionate et diminuera le dépôt de soufre et la formation d'acide sulfurique ; c'est ce qui confirme l'expérience. Mais les essais faits dans ce sens n'ont pas été assez précis pour fournir des résultats certains.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à M. Gouy mes plus vifs remerciements pour la bienveillance avec laquelle il a mis à ma disposition les ressources du Laboratoire de physique de la Faculté des sciences.

(Travail fait au laboratoire de chimie appliquée de l'Université de Lyon.)

108. — Sur les sels complexes du platine : Platooxalonitrite de potassium; par M. M. VÈZES.

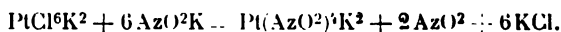
On a vu dans un mémoire antérieur (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, 4, p. 143) comment les réactions qui relient l'un à l'autre le platocalate et le platonitrite de potassium fournissent comme produit intermédiaire un sel mixte, très stable en solution aqueuse, le platooxalonitrite de potassium $\text{Pt}(\text{CO}^2, \text{CO}^2)(\text{AzO}^2)^2\text{K}^2 + \text{H}^2\text{O}$. L'étude de ces réactions a montré que la façon la plus simple d'obtenir ce platooxalonitrite consiste à faire réagir l'acide oxalique sur le platonitrite de potassium. Indiquons maintenant la façon dont devra être conduite cette préparation à partir du platine métallique, ainsi que les propriétés du sel qu'elle fournit.

— Deux procédés permettent d'obtenir le platonitrite de potassium à partir du platine métallique (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, 3, p. 158) : dans l'un, la solution du métal dans l'eau régale est transformée successivement en chloroplatinate de potassium, puis en chloroplatinite (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 19, p. 879), que l'on traite enfin par l'azotite de potassium ; l'autre consiste à faire directement ce dernier sel sur la solution chloroplatinique. Le

SEYEWETZ et CHICANDARD, *Bull.*, t. 28, 3^e série.

second de ces procédés est notablement plus rapide que n'exige pas l'emploi de platine pur : pour ces deux raisons, il est préférable au premier. Il présente, il est vrai, l'inconvénient plus coûteux, la quantité d'azotite de potassium à employer est beaucoup plus considérable ; mais une partie de cet azotite, comme on va le voir, être remplacée par du carbonate de potassium ce qui atténue beaucoup la différence de prix des deux procédés.

Le mode opératoire est alors le suivant. On dissout dans l'eau chaude 100 gr. de platine du commerce à l'état de mousse. On évapore presque à sec la sol. obtenue et l'on reprend par l'eau chaude : des vapeurs nitreuses se dégagent et on obtient une sol. d'ac. chloroplatinique, pouvant contenir encore des traces de produits azotés. Cette solution, étendue à deux litres environ et chauffée dans une grande capsule de porcelaine, est additionnée d'environ 70 gr. de carbonate de potassium pur, que l'on y verse, à l'état solide, par petites portions, en agitant constamment pour favoriser l'attaque du sel et le dégagement de gaz carbonique. L'acide chloroplatinique est ainsi transformé en chloroplatinate de potassium, qui reste en suspension dans la liqueur. Dans ce mélange, porté à l'ébullition, et fréquemment additionné d'eau chaude de manière à conserver son volume initial, on ajoute, par petites portions, de l'azotite de potassium solide. Ce sel se dissout avec un faible dégagement de vapeurs nitreuses, et le liquide résultant redissout peu à peu tout le chloroplatinate en suspension, de manière à donner finalement une liqueur presque claire, de couleur jaune verdâtre, à réaction nettement alcaline. Ce résultat est atteint lorsqu'il a été employé à peu près 350 gr. d'azotite de potassium pur du commerce, contenant environ 80 0/0 d'azotite réel ; soit un peu plus que n'exige l'équation exprimant la transformation du chloroplatinate en platonitrite :



La liqueur ainsi obtenue, débarrassée par filtration du léger précipité qu'elle peut contenir (oxydes des métaux communs, azotites doubles potassiques de l'iridium et du rhodium), est abandonnée au refroidissement : elle fournit un abondant dépôt de platonitrite anhydre, que l'on essore et que l'on fait recristalliser dans l'eau bouillante. Cette recristallisation fournit environ 200 gr. de platonitrite hydraté $\text{Pt}(\text{AzO}_2)_4\text{K}^2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Le sel ainsi obtenu est alors redissous dans environ 2 litres d'eau chaude, et additionné d'un excès (100 grammes) d'acide oxalique cristallisé. On porte à l'ébullition ; l'acide se dissout en colorant la liqueur en vert, et d'abondantes vapeurs nitreuses se dégagent.

Ind ce dégagement a cessé et que la liqueur est passée au jaune, l'abandonne au refroidissement, et l'oxalonitrite cristallise. On vient ainsi, du premier coup, environ 160 gr. de sel très pur : les mères convenablement concentrées peuvent en fournir encore une cinquantaine de grammes.

II. — Le sel ainsi préparé se présente sous la forme de cristaux prismatiques jaune clair. Sous le microscope, ces cristaux offrent généralement l'apparence d'un parallélogramme dont l'angle aigu est d'environ 68° ; ils agissent sur la lumière polarisée et possèdent la position d'extinction à 25° environ de l'un des côtés du parallélogramme.

L'étude cristallographique de ce sel, obligeamment faite par Boguel, a conduit aux résultats suivants :

Cristaux monocliniques, jaune citron, transparents, brillants et à faces nettes; ils sont allongés suivant la zone h^1 (100) g^1 (010), et inclinés suivant g^1 . Ils présentent les faces g^1 dominante, m (110), H , $e^{1/2}$ (011), a^1 (101). Leurs dimensions vont jusqu'à 3 et 4 de longueur, 2 mm. de largeur et $1/2$ mm. d'épaisseur environ.

Angles.	Mesurés.	Calculés.
$\{ mg^1 (110) (010) \dots\dots\dots$	$66^\circ 2'$	fond
$\{ mm (110) (110) \dots\dots\dots$	$47^\circ 56'$	$47^\circ 56'$
$\{ g^1 e^1 (010) (011) \dots\dots\dots$	$70^\circ 6' 10''$	$70^\circ 14'$
$\{ e^1 p (011) (001) \dots\dots\dots$	$19^\circ 54' 55''$	$19^\circ 46'$
$\{ g^1 p (010) (001) \dots\dots\dots$	$90^\circ 1' 5''$	90°
$\{ me^1 (110) (011) \dots\dots\dots$	$63^\circ 27' 45''$	$63^\circ 27' 25''$
$\{ e^1 a^1 (011) (\bar{1}01) \dots\dots\dots$	$50^\circ 51' 50''$	fond
$\{ a^1 m \text{ adj. } (\bar{1}01) (\bar{1}10) \dots\dots\dots$	$65^\circ 41' 15''$	fond
$\{ pa^1 (001) (\bar{1}01) \dots\dots\dots$	$47^\circ 52' 51''$	fond
$\{ ph^1 (001) (100) \dots\dots\dots$	"	$68^\circ 20' 9''$

Ces mesures conduisent aux paramètres :

$$a : b : c :: 0,4131 : 1 : 0,3340,$$

$$\beta = 111^\circ 33' 51''.$$

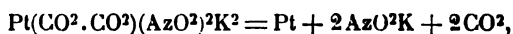
Lorsqu'on examine les propriétés optiques dans le plan g^1 , on constate que le plan des axes optiques est perpendiculaire à g^1 , faisant un angle de 25° environ avec la direction $h^1 g^1$ dans l'angle ph^1 . Ces axes sont très écartés, leur bissectrice aiguë paraît être g^1 .

Séché à froid par compression sur du papier à filtres, le platonitrite de potassium est inaltérable à l'air.

Chauffé au-dessus de 100° , il s'effleurit et perd une molécule d'eau

de cristallisation. Cette déshydratation est assez lente : si l'on ne dépasse pas 110°, il peut arriver que l'on ait à attendre plusieurs jours avant d'obtenir un résidu de poids constant. Elle devient beaucoup plus rapide si l'on atteint 130°.

Si l'on continue à élever la température du sel ainsi déshydraté, une réaction assez vive se manifeste lorsqu'on atteint 240° environ. Il se produit en un point une sorte de bouillonnement, qui se propage bientôt dans toute la masse, et le sel, qui était gris clair depuis son efflorescence, passe ainsi brusquement au noir. Le gaz dégagé dans cette transformation, et dont le départ a produit ce bouillonnement, est uniquement constitué par du gaz carbonique, et ne contient pas trace de vapeurs nitreuses. Quant au résidu noir, il est formé de platine et d'azotite de potassium. Cette destruction du platooxalonitrite par la chaleur doit donc être formulée :



équation dont la réalisation quantitative est d'ailleurs justifiée par les nombres cités plus loin à propos de l'analyse du sel.

Le platooxalonitrite possède une solubilité dans l'eau, qui, très faible à froid, croît très rapidement avec la température : il se dissout en effet dans 7 fois son poids d'eau bouillante, et dans 60 fois son poids d'eau froide. Il est donc notablement moins soluble à froid que le platonitrite, qui n'exige que 27 fois son poids d'eau à 15°. Par suite, il est, encore plus que le platonitrite, facile à purifier par recristallisation.

Cette faible solubilité dans l'eau froide est susceptible d'une importante application. Lorsqu'on effectue la séparation des métaux de la mine de platine par la méthode des azotites (A. Joly et E. Leidié, *Comptes rendus*, t. 112, p. 1259), c'est sous forme de platonitrite potassique que le platine se trouve séparé des métaux voisins. La transformation de ce sel en oxalonitrite, encore moins soluble à froid, permettra de recueillir plus complètement le métal ainsi purifié; et la décomposition par la chaleur de cet oxalonitrite, suivie de quelques lavages à l'eau chaude, permettra de régénérer immédiatement ce métal. Si l'on prend la précaution de pulvériser très finement l'oxalonitrite avant de le soumettre à l'action ménagée de la chaleur, on obtiendra ainsi du platine pur sous une forme très divisée, et par conséquent fort avantageuse pour l'étude des réactions de ce métal.

La solution aqueuse de l'oxalonitrite, comme celle du platonitrite, est très stable; elle peut être portée à l'ébullition et évaporée jusqu'à siccité sans altération du sel qu'elle contient.

L'oxalonitrite de potassium est insoluble dans l'alcool.

II. — Les méthodes antérieurement employées pour l'analyse des sels azotés complexes du platine (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, 29, p. 149-158) sont applicables sans grandes modifications au platooxalonitrite et de ses dérivés.

Le dosage du carbone se fait, à l'état de gaz carbonique dont on mesure le volume, en même temps que celui de l'azote (*loc. cit.*, 150), grâce à l'addition d'une colonne d'oxyde de cuivre dans le tube à combustion.

Celui du potassium et du platine s'effectue en chauffant le sel vers 300°, ce qui élimine tout le carbone à l'état de gaz carbonique. Cette opération se fait sur un brûleur Bunsen, brûlant en veilleuse, un petit creuset de Saxe dans lequel se fait l'analyse étant recouvert un petit verre de montre grâce auquel toute projection de matière est rendue impossible. Son emploi permet en outre de contrôler le dosage de l'eau de cristallisation : si la déshydratation n'a pas été complète, les traces d'eau conservées par le sel viendront, dès les premiers instants de la calcination, former à la surface du verre de montre une buée légère, mais aisément perceptible. Le résidu de cette calcination, formé de platine et d'azotite de potassium, est ensuite additionné d'un léger excès d'acide sulfurique étendu, puis évaporé à sec et calciné dans une atmosphère de carbonate d'ammonium. Le dosage s'achève comme il a été dit antérieurement (*loc. cit.*, p. 155 et p. 157, méthode VI).

Analyse du platooxalonitrite. — La formule



attribuée plus haut à la matière desséchée à froid sur du papier à filtres, résulte des données analytiques suivantes. Les analyses I, II, III, IV ont porté sur des produits obtenus par le platonitrite et l'acide oxalique; l'analyse V, sur un produit obtenu par le platooxalonitrite clair et l'azotite de potassium (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 21, p. 146); l'analyse VI, sur un produit obtenu par le platodichloronitrite et l'oxalate neutre de potassium (*loc. cit.*, p. 147).

I. — 1^{er}, 1926 de matière, chauffé à 110°, a perdu 0^{gr},0468 d'eau; produit sec, chauffé vers 300°, a perdu 0^{gr},2223 de gaz carbonique, laissant un résidu de 0^{gr},9235.

II. — 1^{er}, 1143 de matière, chauffé à 110°, a perdu 0^{gr},0401 d'eau; produit sec, chauffé vers 300°, a perdu 0^{gr},2064 de gaz carbonique, laissant un résidu de 0^{gr},8678, qui, chauffé au rouge avec excès d'acide sulfurique, a donné 0^{gr},4632 de platine et 0^{gr},4093 sulfate de potassium, contenant 0^{gr},1839 de potassium.

III. — 0^{gr},8651 de matière, chauffé à 110°, a perdu 0^{gr},0329 d'eau; le produit sec, chauffé vers 300°, a perdu 0^{gr},1580 de gaz carbonique, laissant un résidu de 0^{gr},6652, qui, chauffé au rouge avec un excès d'acide sulfurique, a donné 0^{gr},3557 de platine et 0^{gr},3157 de sulfate de potassium, contenant 0^{gr},1418 de potassium.

IV. — 1^{gr},5381 de matière, chauffé au rouge avec un excès d'acide tungstique, a fourni 73^{cc},0 d'azote à 0° et 760 mm., pesant 0^{gr},0916, et 146^{cc},0 de gaz carbonique à 0° et 760 mm., pesant 0^{gr},2660 et contenant 0^{gr},0782 de carbone. Le contenu de la nacelle, après dissolution de l'acide tungstique dans un alcali, a fourni 0^{gr},6357 de platine.

V. — 0^{gr},5631 de matière, chauffé au rouge avec un excès d'acide sulfurique, a donné 0^{gr},2312 de platine et 0^{gr},2086 de sulfate de potassium, contenant 0^{gr},0937 de potassium.

VI. — 0^{gr},3115 de matière, chauffé à 300°, a laissé un résidu de 0^{gr},2432, qui, chauffé au rouge avec un excès d'acide sulfurique, a fourni 0^{gr},1297 de platine et 0^{gr},1151 de sulfate de potassium, contenant 0^{gr},0517 de potassium.

	Calculé.		Trouvé.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Pt.....	194.8	41.34	»	41.57	41.55	41.33	41.06	41.44
2K.....	78.3	16.62	»	16.50	16.57	»	16.64	16.60
2C.....	24.0	5.09	»	»	»	5.09	»	»
2Az.....	28.1	3.96	»	»	»	3.95	»	»
8O.....	128.0	27.17	»	»	»	»	»	»
H ² O.....	18.0	3.82	3.92	3.60	3.84	»	»	»
Pt(CO ² .CO ²)(AzO ²) ² K ² + H ² O...	171.2	100.00	»	»	»	»	»	»
Pt + 2AzO ² K.....	363.2	77.50	77.44	77.83	77.70	»	»	78.67
Pt + SO ² K ²	369.1	78.33	»	78.30	78.43	»	78.10	78.59
2CO ²	88.0	18.68	18.64	18.52	18.46	18.63	»	»

Analyse du sel verdâtre. — Voici, d'autre part, les résultats d'analyses effectuées sur les cristaux verdâtres dont la production a été indiquée antérieurement (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 24, p. 145): analyses d'où l'on peut conclure que cette matière verdâtre est du platooxalonitrite, modifié dans son aspect par son mélange avec un peu de platooxalate. On y trouve en effet un peu plus de carbone et un peu moins d'azote que n'en contient le platooxalonitrite normal. Les analyses I, II, III, IV ont porté sur des produits obtenus par le platonitrite et un excès d'acide oxalique; l'analyse V, sur un produit obtenu en traitant le platooxalate foncé de potassium par une petite quantité d'azotite de potassium (*loc. cit.*, p. 146).

I. — 0^{gr},6786 de matière, chauffé vers 300°, a laissé un résidu de

2, qui, chauffé au rouge avec un excès d'acide sulfurique, a 0^{gr},2837 de platine et 0^{gr},2155 de sulfate de potassium, con- 0^{gr},1108 de potassium.

- 0^{gr},5171 de matière, chauffé vers 300°, a laissé un résidu 4023, qui, chauffé au rouge avec un excès d'acide sulfurique, a 0^{gr},2153 de platine et 0^{gr},1898 de sulfate de potassium, et 0^{gr},0853 de potassium.

- 0^{gr},5711 de matière, chauffé à 120°, a perdu 0^{gr},0222 d'eau; du sec, chauffé au rouge avec de l'acide tungstique, a fourni d'azote à 0° et 760 mm., pesant 0^{gr},0329, et 59^{cc},4 de gaz ique à 0° et 760 mm., pesant 0^{gr},1167 et contenant 0^{gr},0318 bone.

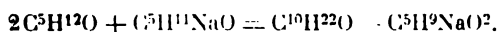
- 0^{gr},5276 de matière, chauffé au rouge avec de l'acide tungs- a fourni 23^{cc},5 d'azote à 0° et 760 mm., pesant 0^{gr},0294, et de gaz carbonique à 0° et 760 mm., pesant 0^{gr},1063 et con- 0^{gr},0290 de carbone.

- 0^{gr},6534 de matière, chauffé au rouge avec de l'acide tungs- a fourni 29^{cc},9 d'azote à 0° et 760 mm., pesant 0^{gr},0375, et de gaz carbonique à 0° et 760 mm., pesant 0^{gr},1281 et con- 0^{gr},0349 de carbone.

	Calculé.		Trouvé.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
.....	194.8	44.34	44.81	44.64	"	"	"
.....	78.3	16.62	16.25	16.49	"	"	"
.....	24.0	5.09	"	"	5.58	5.50	5.35
.....	28.1	5.06	"	"	5.75	5.58	5.73
.....	128.0	27.17	"	"	"	"	"
.....	18.0	3.82	"	"	3.89	"	"
0 ^{gr} (AzO ^{gr})K ^{gr} + H ^{gr} O....	571.2	100.00	"	"	"	"	"
0 ^{gr} K.....	305.2	77.50	77.25	77.80	"	"	"
K ^{gr}	309.1	78.33	77.99	78.34	"	"	"
.....	88.0	18.68	"	"	20.44	20.15	19.61

. — Action de l'alcool amylique inactif sur son dérivé sodé.; par M. GUERBET.

montré récemment (*C. R. de l'Acad. des Sciences*, 20 fé- 899), que l'alcool amylique de fermentation réagit sur son sodé à la température 150-160° en donnant principalement ool de formule C¹⁰H²²O et de l'acide isovalérique, suivant la n :



Il se forme en même temps un peu d'éther isovalérique de l'alcool $C^{10}H^{22}O$ et un peu de l'acide $C^{10}H^{20}O^2$, correspondant à cet alcool.

L'alcool amylique employé était un mélange des alcools amyliques actif et inactif, renfermant surtout ce dernier, car il bouillait à $131-132^\circ$. L'alcool $C^{10}H^{22}O$ pouvait donc être un mélange résultant de la réaction simultanément sur chacun des deux alcools amyliques présents dans la réaction.

C'est le résultat de mes expériences, répétées sur l'alcool amylique inactif pur, que je viens communiquer aujourd'hui.

L'alcool amylique employé a été préparé par la méthode de Pasteur, il bouillait à $131,5$ et n'avait plus aucune action sur le plan de la lumière polarisée.

On opère comme il a été dit avec l'alcool amylique de fermentation, c'est-à-dire que l'on met dans un ballon relié à un réfrigérant à reflux 500 grammes d'alcool amylique inactif avec 65 grammes de sodium et l'on chauffe peu à peu jusqu'à ce que l'alcool amylique entre en ébullition. On maintient celle-ci pendant 24 heures, on laisse refroidir et l'on reprend la masse par l'eau. On ajoute au mélange de l'acide sulfurique jusqu'à laisser à la solution une réaction légèrement alcaline. On sépare la couche huileuse qui vient surnager, on la lave à l'eau et on la dessèche sur le carbonate de potasse.

Après trois rectifications au tube Le Bel-Henninger, on obtient l'alcool $C^{10}H^{22}O$ à l'état de pureté.

Les propriétés de cet alcool sont différentes de celles des alcools de même formule actuellement connus. Je le nommerai *alcool diamylique*.

Il est liquide, incolore, faiblement odorant et ne se solidifie pas à -20° . Il bout à 241° (corr.), sa densité à 0° est 0,8491.

Chauffé avec le bisulfate de potasse, cet alcool perd une molécule d'eau et se transforme en un carbure de formule $C^{10}H^{20}O$

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	85.66	85.71
Hydrogène	14.32	14.28

Ce carbure est un liquide incolore, possédant une odeur de térébenthine et bouillant à 155° . Sa densité à 0° est 0,7705.

L'alcool diamylique, chauffé avec l'anhydride phosphorique, se transforme en un mélange de carbures bouillant de 150° à 300° , duquel il a été impossible de retirer aucun produit défini.

Le perchlorure de phosphore réagit avec violence sur l'alcool

mylique. En modérant la réaction, on peut le transformer en l'éther chlorhydrique $C^{10}H^{21}Cl$, liquide incolore, huileux, bouillant à 130° - 132° sous 7 cm. de pression. Lorsqu'on le chauffe sous pression normale, ce chlorure se décompose avant de bouillir, se colorant fortement et dégageant de l'acide chlorhydrique en abondance.

L'éther acétique de l'alcool diamylique a été obtenu en faisant agir le chlorure d'acétyle sur l'alcool. Il bout à 132 - 133° (corr.) sous 5 cm. de pression et à 218 - 220° (corr.) sous la pression normale. Sa densité à 0° est 0,8701.

L'éther isovalérique qui se forme en petite quantité dans la réaction où prend naissance l'alcool diamylique et que l'on peut isoler par distillation fractionnée du produit de cette réaction, bout à 258 - 259° sous la pression normale et à 173 - 175° sous 8 cm. de pression.

L'éther benzoïque, préparé au moyen du chlorure de benzoïle, bout à 210 - 212° (corr.) sous 4 cm. de pression.

L'oxydation de l'alcool diamylique, par la potasse fondante ou par le mélange chromique, le transforme en un acide de formule $C^{10}H^{18}O_2$:

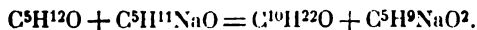
	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	69 33	69.76
Hydrogène.....	11.40	11.62

C'est un liquide incolore, huileux, très faiblement odorant, bouillant à 162° - 163° sous 5 cm. de pression et à 248 - 250° (corr.) sous la pression normale.

Son chlorure $C^{10}H^{19}ClO$ bout à 115° sous 6 cm. de mercure, son amide $C^{10}H^{21}AzO$, préparé par l'action du gaz ammoniac sec sur la solution étherée de son chlorure est cristallisé en fines aiguilles peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Il fond à 112° .

110. — Action des alcools éthylique et isobutylique sur leurs dérivés sodés respectifs; par M. GUERBET.

J'ai montré précédemment que l'alcool isoamylique, chauffé avec un dérivé sodé, donnait naissance à divers produits dont les principaux sont l'alcool diamylique $C^{10}H^{22}O$ et l'acide isovalérique formés dans la réaction :



Afin de voir si d'autres alcools donneraient, dans les mêmes

conditions, des réactions analogues, j'ai répété mes expériences sur l'alcool éthylique et sur l'alcool isobutylique.

Contrairement à ce qui arrive avec l'alcool amylique, aucune réaction ne se produit à la température d'ébullition du mélange de chacun de ces alcools avec son dérivé sodé. J'ai dû opérer en tubes scellés et j'ai chauffé à 210° pendant 24 heures un mélange d'alcool éthylique et d'éthylate de soude préparé avec 10 parties d'alcool pour 1 partie de sodium.

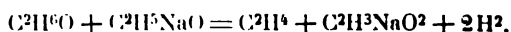
A l'ouverture des tubes, il se dégage un gaz que l'on fait barbotter dans une série de trois flacons laveurs dont le premier et le dernier renferment de l'eau et le second du brome. Le gaz non absorbé est recueilli sur la cuve à eau et son analyse prouve qu'il est constitué exclusivement par de l'hydrogène. Le contenu des deux derniers flacons laveurs est réuni et décoloré par l'acide sulfureux. On obtient ainsi un liquide plus lourd que l'eau, que l'on dessèche sur le chlorure de calcium et que l'on distille. Il passe presque tout entier à la distillation à la température d'ébullition du bromure d'éthylène dont il possède toutes les propriétés.

Les gaz contenus dans les tubes scellés étaient donc de l'éthylène et de l'hydrogène.

Le liquide incolore que ces tubes renferment est distillé, puis rectifié un grand nombre de fois à la colonne Le Bel-Henninger. Il se montre à peu près exclusivement formé d'alcool éthylique non altéré. Le contenu de vingt tubes, soit le produit de la réaction effectuée sur 300 gr. d'alcool éthylique n'ont donné que 2^{gr},50 de liquide bouillant au-dessus de 100°.

D'autre part, le résidu de la distillation a été dissous dans l'eau et la solution a été évaporée pour chasser tout l'alcool qu'elle renfermait. Elle ne contenait plus alors que de l'acétate de soude et de la soude.

L'acide acétique, l'éthylène et l'hydrogène semblent donc être les seuls produits de la réaction. Ils se sont formés suivant l'équation :



En effet, si l'on détermine le poids de l'acide acétique et de l'éthylène formés, celui-ci à l'état de bromure d'éthylène, on trouve que les quantités de ces composés, qui ont pris naissance dans la réaction, sont à très peu près équivalentes à celles que fournit le calcul appliqué à l'équation précédente.

Ainsi, dans une expérience, la réaction opérée sur 15 gr. d'alcool éthylique a donné 2^{gr},40 d'acide acétique qui correspondraient

après le calcul à 7^{gr},50 de bromure d'éthylène: il en a été trouvé gr.

Les mêmes essais ont été répétés sur l'alcool isobutylique.

On a chauffé à 210-215° en tubes scellés pendant 24 heures, 300 gr. d'alcool isobutylique partiellement transformés en isobutylate de soude par 20 gr. de sodium.

Il ne s'est pas produit de butylène. Il s'est seulement formé 5 gr. d'acide isobutyrique et 2^{gr},50 d'un produit neutre bouillant de 115° à 150°, formé vraisemblablement de composés analogues à ceux que fournit l'alcool isoamylique dans les mêmes conditions. Il n'a pas été possible, à cause de la trop petite quantité de produit obtenu d'arriver à la certitude.

En résumé, l'alcool isoamylique, chauffé avec son dérivé sodé à 150°-160°, se transforme partiellement en alcool diamylique $C^{10}H^{22}O$ et acide isovalérique; l'alcool isobutylique réagit à peine sur son dérivé sodé, même à 210°-215°; enfin, l'alcool éthylique, dans les mêmes conditions, se transforme partiellement en éthylène, acide acétique et hydrogène.

Je me propose d'étudier la réaction sur les alcools plus riches en carbone que l'alcool amylique.

N° 144. — Préparation des phosphates mixtes de phényle et d'éthyle; par M. Albert MOREL.

L'acide phosphorique présente de grandes analogies au point de vue thermochimique avec l'acide carbonique, et certaines réactions permettent de comparer $PhOCl^3$ et $COCl^2$. Ces analogies nous ont engagé à étudier les éthers phosphoriques mixtes alcoyl-phénoliques, afin d'en comparer les propriétés avec celles des carbonates mixtes alcoyl-phénoliques que nous avons décrits dans le *Bulletin* (1).

Pour préparer ces éthers phosphoriques, nous avons mis en œuvre trois méthodes, correspondant à celles que nous avons employées pour préparer les carbonates mixtes, savoir :

- 1° Action de l'éthylate de soude sur les chlorophosphates de phényle;
- 2° Action du phénate de soude sur les chlorophosphates d'éthyle;
- 3° Action sur le phosphate triphénylique des alcools ou des alcoolates.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 19, n° 15, 16 et 22.

Nous étudierons ici l'action des chlorophosphates de phényle sur l'alcool éthylique et sur l'éthylate de Na.

Préparation des chlorophosphates de phényle. — D'après Jacobsen (1), quand on chauffe une mol. de phénol et une mol. de PhOCl^3 jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'HCl, on obtient, quand on distille le produit brut, une portion passant de 200 à 300°, qui,

rectifiée, donne $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$, bt. à 241-243° et une portion bouil-

lant au-dessus de 300° qui renferme $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$ impur, bouillant à 314-316° sous 272 mm. Nous avons obtenu par ce procédé avec

de bons rendements $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$, bt à 239-242° dans un courant

d'H. Pour préparer $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$, nous avons chauffé deux mol. de phénol et une de PhOCl^3 . Nous avons obtenu par rectification

dans le vide $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$, bt à 202-203° sous 18 mm. Nous avons dosé le Cl dans le produit ainsi obtenu, afin d'en vérifier la pureté.

Analyse. — Matière, 0^{gr},2931; chlorure d'argent, 0^{gr},1522; chlore, 0^{gr},03766 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 12,85 — calculé pour

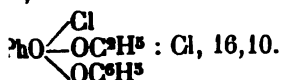
$\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$: Cl, 13,18.

Action d'une molécule d'alcool sur le chlorophosphate monophénylique. — On fait tomber le chlorophosphate dans l'alcool rigoureusement absolu et refroidi; on agite. Au bout de quelques minutes, le mélange s'échauffe, HCl se dégage, on achève l'opération en faisant passer un courant de CO^2 sec dans le produit chauffé au bain-marie, afin de chasser tout l'HCl. Nous obtenons ainsi un produit presque incolore, à odeur piquante, que nous essayons de distiller : soit à la pression ordinaire, soit dans un courant d'H, soit dans le vide sous 18 mm. de pression, ce produit ne distille pas sans décomposition. Au-dessus de 150° dans le vide, le liquide brunit, mousse et se décompose avec dégagement d'HCl.

Nous avons analysé ce corps non rectifié après l'avoir rapidement lavé à l'eau qui ne l'attaque que très lentement à froid.

(1) JACOBSEN, *D. ch. G.*, t. 8, p. 1521.

Analyse. — Matière, 0^{gr},3228; chlorure d'argent, 0^{gr},1966; chlore, 0^{gr},0486 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 15,07 — calculé pour



Il est très probable que ce produit brut contient un peu de l'éther $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \end{array}$ que nous avons rencontré dans la préparation des dérivés.

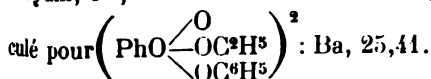
Acide éthyl-phényl-phosphorique $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \end{array}$. — L'eau

froide ne peut transformer le chlorophosphate en cet acide qu'après une semaine. A l'ébullition, en une demi-heure, l'eau dégage tout l'HCl et donne une solution aqueuse de l'acide. Nous concentrons cette solution dans le vide, après nous être assuré qu'elle ne contient ni Cl, ni HCl. Nous obtenons finalement un liquide sirupeux, que nous essayons de faire cristalliser.

Éthyl-phényl-phosphate de baryum $\left(\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \end{array} \right)^2 \text{Ba}$. —

Une portion de l'acide est transformée en sel de Ba par neutralisation par l'eau de baryte, jusqu'à virage à la phtaléine. (*Nota.* On peut employer ici la phtaléine, car les travaux de M. Belugou ont montré que les acides dialcylphosphoriques sont monobasiques à la phtaléine). Nous avons ainsi une solution qui, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer une poudre blanche formée de très petits cristaux. Ce sel, soluble à chaud dans l'alcool à 93°, s'y dépose en poudre très fine par refroidissement lent. Le produit, cristallisé dans l'eau, puis dans l'alcool et séché à 100°, est analysé. Il contient Ph, C, H et Ba.

Analyse. — Matière, 0^{gr},2955; sulfate de baryte, 0^{gr},1271; baryum, 0^{gr},0747 — soit en centièmes, trouvé : Ba, 25,26 — calculé pour



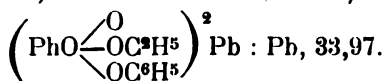
Éthyl-phényl-phosphate de plomb $\left(\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \end{array} \right)^2 \text{Pb}$. —

Nous traitons $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \end{array}$, mêlé à l'eau, par le sous-acétate de

Pb jusqu'à cessation de précipité. Nous reprenons ce précipité blanc grenu par l'alcool à 93° bouillant, qui ne dissout pas PbCl_2 et

qui dissout l'alcoylphosphate de Pb. Nous filtrons à chaud; par refroidissement, il se dépose une masse gélatineuse qui, essorée, donne une poudre blanche, que nous faisons cristalliser dans l'eau froide. On obtient ainsi une poudre très fine, blanche, contenant Ph, C, H et Pb, où le dosage du plomb donne :

Analyse. — Matière, 0^{gr},6630; sulfure de plomb, 0^{gr},2640; plomb, 0^{gr},2284 — soit en centièmes, trouvé : Pb, 34,45 — calculé pour



Ce sel de plomb dissous dans l'eau et traité par un courant d'H²S à saturation, abandonne une solution de $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagup \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$ qui, après dégagement d'H²S sous l'action de la chaleur, est concentrée dans le vide jusqu'à obtention d'un sirop que nous essayons de faire cristalliser.

Ethyl-phényl-phosphate de sodium $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{ONa} \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagup \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$. — Le sel

de plomb, dissous dans l'eau, est traité par CO²Na² jusqu'à cessation de précipité. La solution aqueuse, concentrée dans le vide, cristallise difficilement. Les cristaux dissous dans l'alcool s'y forment très petits. Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau et déliquescent. Le dosage du Ph (procédé Carius) donne :

Analyse. — Matière, 0^{gr},4010; pyrophosphate de Mg, 0^{gr},1973; phosphore, 0^{gr},0550 — soit en centièmes, trouvé : Ph, 13,70 —

calculé pour $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{ONa} \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagup \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$: Ph, 13,83.

Ethyl-phényl-phosphamine $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagup \text{AzH}^2 \end{array}$. — Nous faisons

réagir sur le chlorophosphate $\text{PhO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagup \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$, dissous dans l'alcool

absolu (qui est sans action à froid), une solution de gaz ammoniac bien sec dans l'alcool absolu. Il faut verser l'alcool ammoniacal par petites portions, en refroidissant et en agitant, jusqu'à réaction alcaline persistante. Nous filtrons alors pour séparer AzH⁴Cl, puis nous évaporons l'alcool sous pression réduite et nous laissons cristalliser dans le vide. Nous obtenons ainsi de petites écailles blanches très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, l'éther, le chlo-

forme. Les petits cristaux obtenus dans le chloroforme sont analysés.

Analyse. — Matière, 0^{gr},1996; volume d'Az, 11^{cc},3; pression, 754^{mm},2; température, 18°; poids d'Az, 0^{gr},01321 — soit en cen-

tièmes, trouvé : Az, 6,62 — calculé pour $\text{PhO} \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{AzH}^2 \end{cases}$: Az, 6,96.

Ces cristaux fondent à 133° (corrigé) sans se décomposer : ils ne perdent AzH³ qu'au-dessus de 100°.

Ethyl-phényl-phosphaniline $\text{PhO} \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{AzH.C}^6\text{H}^5 \end{cases}$. — On ajoute

l'aniline (2 mol. pour une) dissoute dans l'alcool absolu au chlorophosphate et on agite : un dégagement de chaleur se produit et il se forme un précipité d'AzH³-C⁶H⁵.HCl que l'on sépare par filtration. On évapore l'alcool sous pression réduite et on laisse cristalliser. Les cristaux essorés sont recristallisés dans l'alcool à 95° : ils sont très solubles dans l'alcool chaud, moins solubles dans l'alcool froid, très peu solubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme.

Les cristaux obtenus dans l'alcool sont de fines aiguilles blanches que nous analysons : ils fondent à 143° (corrigé).

Analyse. — Matière, 0^{gr},2855; volume d'Az, 11^{cc},8; pression, 754^{mm},8; température 17°; poids d'Az, 0^{gr},01382 — soit en cen-

tièmes, trouvé : Az, 4,87 — calculé pour $\text{PhO} \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{AzH.C}^6\text{H}^5 \end{cases}$: Az, 5,05.

Action de l'alcool sur $\text{PhO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{cases}$. — Cette action est nulle

à froid. En chauffant une molécule d'alcool absolu et une molécule de chlorophosphate au bain-marie, HCl se dégage, mais le liquide brunit légèrement. Nous avons alors distillé dans le vide le produit brut; sous 20 mm., de 50 à 100°, il passe une portion incolore. Au-dessus de 100°, le liquide brunit, émet des vapeurs blanches et ne distille pas sans décomposition. La portion incolore, 50 à 100°, contient du phénol et une huile moins dense que l'eau, insoluble dans l'eau sodique, bouillant à 71° sous 20 mm. et à la pression ordinaire à 195-196°, contenant C et H, mais ni Pb, ni Cl, et présentant tous les caractères du phénéthol. Ce produit est analysé.

Analyse. — Matière, 0^{gr},3652, CO₂, 1^{gr},0708; H₂O, 0^{gr},2768 — soit en centièmes, trouvé : C, 78,47; H, 8,41 — calculé pour C⁶H⁵OC²H⁵; C, 78,68; H, 8,19.

Dans cette réaction, il s'est donc formé du phénéthol ~~contenant~~ presque tout le phénol du chlorophosphate de phényle-éthyle

pas d'éther mixte $\text{PhO} \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \end{cases}$.

Action de l'alcool sur $\text{PhO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{cases}$. — La réaction est la même que dans le cas précédent : il se fait une quantité considérable de phénéthol, mais pas d'éther mixte.

Action de deux molécules d'éthylate de soude sur $\text{PhO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{cases}$

— Nous faisons tomber goutte à goutte dans une molécule $\text{PhO} \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{cases}$ refroidi dans la glace la solution de deux atomes

Na dans un excès d'alcool absolu. Il se produit un dégagement de chaleur et un précipité de NaCl. Nous filtrons la solution alcoolique pour la séparer de NaCl, et nous évaporons l'alcool sous pression réduite. Nous distillons alors dans le vide et nous obtenons avec des rendements de 40 à 50 0/0 un produit que l'analyse caractérise comme étant du *phosphate mixte monophénylique diéthylique*.

Dosage de C et H. — Matière, 0^{gr},3178; CO², 0^{gr},6065; H²O, 0^{gr},1942 — soit en centièmes, trouvé : C, 51,6; H, 6,7 — calculé pour $\text{PhO} \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \end{cases}$: C, 52,1; H, 6,5.

Dosage de P^h (procédé Carius). — Matière, 0^{gr},3596; pyrophosphate de Mg, 0^{gr},1712; P^h, 0^{gr},0478 — soit en centièmes, trouvé P^h, 13,29 — calculé pour $\text{P}^h\text{O} \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \end{cases}$: P^h, 13,47.

Cet éther est une huile incolore, bouillant à 200-230° sous 70 mm et à 146-162° sous 18 mm.; sa densité à 0° est 1,1487. Nous avons mesuré l'indice de réfraction sous la direction de M. le professeur Offret.

Action d'une molécule d'éthylate de soude sur $\text{P}^h\text{O} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{cases}$.

En faisant réagir la solution d'un atome de Na dans l'alcool absolu sur le chlorophosphate et en opérant comme dans le cas précédent nous obtenons un produit parfaitement incolore, bouillant à 208-220° sous 14 mm. sans décomposition. L'analyse caractérise ce produit

contenant Ph, C et H, mais pas de Cl comme étant le *phosphate mixte diphénylique monoéthylque*.

Dosage de C et H. — Matière, 0^{gr},2629; CO², 0^{gr},5836; H²O, 0^{gr},1289 — soit en centièmes, trouvé : C, 60,49; H, 5,44 — calculé

pour PhO $\begin{cases} \text{OC}^6\text{H}^3 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^3 \end{cases}$: C, 60,43; H, 5,37.

Dosage du Ph (procédé Carius). — Matière, 0^{gr},3122; pyrophosphate de Mg, 0^{gr},1188; Ph, 0^{gr},033185 — soit en centièmes, trouvé :

Ph, 10,62 — calculé pour PhO $\begin{cases} \text{OC}^6\text{H}^3 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^3 \end{cases}$: Ph, 11,15.

Cet éther est une huile incolore, bouillant à 240-263° sous 60 mm., à 211-221° sous 18 mm. et à 208-220° sous 14 mm., et ne bouillant pas sans décomposition à la pression ordinaire. Sa densité à 0° est 1,2113. Nous en mesurons l'indice de réfraction.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Cazeneuve.)

N°412. — Sur la constitution des matières humiques naturelles; par M. G. ANDRÉ.

On sait que la forme soluble principale de l'azote dans le sol est la forme nitrique. Or, cet azote nitrique se produit aux dépens de l'azote dit *organique* sous l'influence du ferment nitrique et en présence d'une base. Cet azote organique provient lui-même, soit de la décomposition lente des végétaux à la suite d'une série de phénomènes d'ordre chimique et d'ordre microbien, soit de la fixation de l'azote libre par certains microorganismes; il présente évidemment des formes multiples et d'autant plus complexes que la décomposition des substances végétales qui lui donne naissance est moins avancée. La constitution de la matière azotée du sol offre donc un intérêt majeur, puisque cette matière est la source ultérieure de l'azote nitrique. Mais, à moins d'exagérer d'une manière artificielle les phénomènes de la nitrification, ce qui ne peut se faire que sur une petite échelle en remuant fréquemment, par exemple, la terre soumise à l'expérience tout en y maintenant une dose d'eau convenable et une température suffisamment élevée, l'azote organique, dans les conditions les plus habituelles, ne nitrifie que fort lentement. On en conclut qu'il n'y a, chaque année, qu'une portion de la matière azotée du sol qui présente un état de simplification assez grand pour devenir la proie des organismes producteurs d'ammonique, celle-ci devant nitrifier ultérieurement.

MM. Berthelot et André ont montré dans deux mémoires (1) que, en traitant la terre végétale soit par les alcalis, soit par les acides étendus, on arrivait ainsi à solubiliser peu à peu, c'est-à-dire à simplifier la matière azotée, laquelle donne, suivant les conditions de temps, de chauffage, de concentration des réactifs, des doses d'azote ammoniacal plus ou moins notables. La conclusion qu'ils ont formulée est que la matière azotée du sol se comporte comme un *amide* ; on pourrait même dire que cette matière azotée colloïdale est un mélange de plusieurs sortes d'albuminoïdes particuliers que l'action de réactifs convenables change en amides de moins en moins complexes et finalement en ammoniacque.

Je voudrais actuellement montrer, en prenant pour types un certain nombre de matières organiques naturelles, contenues dans différents sols, que l'application des réactifs acides et alcalins, dans les mêmes conditions de temps, de concentration et de température conduit à cette conclusion que l'azote de ces matières *existe sous des formes variables d'un échantillon à l'autre*. J'ai mis en œuvre quatre matières différentes : 1° *de la tourbe de Vallorbes* (Suisse) ; 2° *du terreau obtenu en abandonnant à l'air pendant dix mois des plantes fraîches bien débarrassées de terre et passant finalement la masse au moulin*. Ce terreau date de l'année 1891 ; 3° *de la terre de bruyère tamisée au tamis de 1 millimètre, provenant de Maisse* (Seine-et-Oise) ; 4° *une terre végétale de la station de Chimie de Meudon, tamisée au tamis de 1 millimètre, peu calcaire*. Pour rendre nos résultats essentiellement comparatifs, j'ai traité des poids connus de ces divers échantillons pendant 15 heures au bain-marie à 100° par vingt fois autant de potasse (KOH) ou d'acide chlorhydrique (HCl) qu'il y avait d'azote total dans le poids de matières employées ; l'alcali et l'acide étant dissous dans trente fois leur poids d'eau. J'ai fait aussi quelques expériences avec la chaux et le carbonate calcique dans les mêmes conditions de concentration que ci-dessus et même avec l'eau seule. Dans les expériences exécutées en présence de la potasse, on a fait circuler un courant lent d'hydrogène pour entraîner l'ammoniacque qu'on a recueillie dans de l'acide titré ; l'azote a été dosé sous quatre

(1) Sur les principes azotés de la terre végétale [*Ann. Chim. Phys.*, 6, t. II, p. 368, 1887]. — Faits pour servir à l'histoire des principes azotés renfermés dans la terre végétale (*Ibid.*, t. 25, p. 314, 1892). — Voir également à ce sujet : *De la formation de l'ammoniaque dans la terre arable*, par M. A. Helard (*Ann. agron.*, t. 15, p. 355, 1889). L'auteur montre également dans ce mémoire que la production de l'ammoniacque semble se faire aux dépens des composés amidés complexes contenus dans la terre.

l'azote volatilisé sous forme d'ammoniaque pendant le lavage, l'azote dans la matière restée insoluble après lavage à l'eau jusqu'à absence d'alcalinité, l'azote entré en dissolution dans l'eau alcaline : 1° demeurant dissous quand on neutralise cette eau alcaline par un acide ; 2° l'azote se précipitant avec le précipité noir lors de cette addition d'acide. Dans le traitement par l'acide chlorhydrique, l'azote a été dosé sous trois formes : l'azote dans la matière restée insoluble après lavage à l'eau jusqu'à absence d'alcalinité ; l'azote entré en dissolution dans la liqueur acide : l'azote mesurable sous forme d'ammoniaque à l'ébullition après neutralisation exacte par la potasse et addition de magnésie ; 2° l'azote entré en dissolution à l'état d'azote amidé. La marche suivie a été, en résumé, celle qui est exposée dans un des mémoires sus-mémentionnés [Ann. Chim. Phys. (6), t. 25, p. 314]. Dans tous les cas, l'azote agit l'acide chlorhydrique sur le résidu demeuré insoluble sous l'action de la potasse et, réciproquement, la potasse sur le résidu demeuré insoluble après l'action de l'acide chlorhydrique. Quand on compare la somme de l'azote obtenu dans ces différentes portions à l'azote total de la matière employée au début de l'analyse, on retrouve, en moyenne, plus de 99 0/0 de cet azote, ce qui prouve que l'azote ne s'est pas dégagé dans ces divers traitements sous forme gazeuse ou sous une forme inaccessible aux réactifs. Les matières initiales renfermaient dans 1 kilogramme de tourbe, 22^{gr},15 d'azote ; le terreau, 15^{gr},74 ; la terre de labour, 2^{gr},70 ; la terre végétale, 2^{gr},06.

En résumé, sous forme de tableau, de la quantité d'azote 0,01 de terre initial, obtenue dans ces divers traitements :

	TOURNE.			TERREAU.			TERRE DE BRUYÈRE.			TERRE VÉGÉTALE.		
	1 ^o Traitement par KOH.	2 ^o Traitement par HCl. du résidu insoluble dans KOH.	3 ^o Traitement par HCl. du résidu insoluble dans HCl.	1 ^o Traitement par KOH.	2 ^o Traitement par HCl. du résidu insoluble dans KOH.	3 ^o Traitement par HCl. du résidu insoluble dans HCl.	1 ^o Traitement par KOH.	2 ^o Traitement par HCl. du résidu insoluble dans KOH.	3 ^o Traitement par HCl. du résidu insoluble dans HCl.	1 ^o Traitement par KOH.	2 ^o Traitement par HCl. du résidu insoluble dans KOH.	3 ^o Traitement par HCl. du résidu insoluble dans HCl.
Azote volatilisé sous forme de AzH ³	17,00	"	"	43,96	"	"	14,53	"	"	13,61	"	"
Azote insoluble dans KOH.....	3,80	9,85	"	7,12	"	"	10,63	"	13,16	13,44	"	14,30
Azote soluble :												
α. Précipitable par les acides.....	30,70	63,75	"	20,81	"	"	33,35	"	61,59	22,50	"	43,87
β. Non précipitable par les acides.....	39,19	12,71	"	56,08	"	"	11,49	"	18,91	50,15	"	30,03
(Somme α + β)	70,19	76,49	"	76,92	"	"	71,81	"	80,50	72,65	"	73,90
Azote insoluble dans HCl.....	"	46,09	"	"	81,64	38,18	"	80,41	38,30	"	87,83	60,66
Azote soluble :												
α. Dégageable sous forme d'ammoniaque.	"	11,06	"	"	4,17	7,34	"	1,12	11,08	"	3,00	12,77
β. Amide	"	12,85	"	"	10,89	34,18	"	43,11	30,62	"	9,17	26,57
(Somme α + β)	"	23,91	"	"	15,06	61,52	"	49,26	61,70	"	12,17	39,34

Ces chiffres peuvent être commentés de la façon suivante :

I. — *Traitement initial par la potasse.* — L'ammoniaque volatilisée dans le cours du traitement alcalin s'élève à 1/6 environ de l'azote total dans la tourbe, la quantité en est un peu moindre dans le terreau, moindre encore dans la terre de bruyère et la terre végétale. On en peut conclure déjà que la matière azotée est, partiellement au moins, plus voisine de l'état amidé dans la tourbe et le terreau mis en œuvre que dans les deux autres matières. On sait du reste que les terrains tourbeux qui présentent un stock si considérable d'azote immobilisé nitrifient avec une grande facilité quand on les chaule et qu'on y fait pénétrer de l'air par les défrichements. On retrouve encore la même progression que celle que je viens de signaler lorsqu'on examine les chiffres qui donnent l'azote soluble. En totalisant ces chiffres dans les quatre cas étudiés, on a, pour la tourbe, le terreau, la terre de bruyère, la terre végétale, respectivement 79.19, 76.92, 74.84, 72.95 0/0 de l'azote total. La tourbe surtout, le terreau, ensuite, solubilisent plus facilement leur azote que la terre de bruyère et la terre végétale. Mais si on différencie, comme je l'ai fait, cet azote soluble en azote précipitable de sa solution alcaline avec la matière humique au moyen des acides et azote demeurant soluble après le traitement, on voit que cette dernière portion de l'azote, qui représente en réalité de l'azote ammoniacal dissous, c'est-à-dire le dernier terme de décomposition des amides complexes primitifs, est plus abondante dans le terreau et la terre végétale (56.08 et 50.45 0/0) que dans la tourbe et la terre de bruyère (39.49 et 41.49) qualifiées de *sols acides*. Quant à l'azote demeuré insoluble dans l'alcali, il est nécessairement en raison inverse de l'azote soluble, comme l'indique le tableau ci-dessus.

II. *Traitement par l'acide chlorhydrique de la matière restée insoluble dans la potasse.* — Ce traitement montre que, dans le cas de la terre végétale, il existe une résistance relative à la solubilisation de l'azote que la potasse n'a pas attaqué, plus grande que dans les autres cas. En effet, l'acide chlorhydrique agissant sur le résidu insoluble n'a solubilisé que 12.17 0/0 de l'azote résiduel, alors qu'il a solubilisé 15.36 et 19.56 0/0 de l'azote dans le cas du terreau et de la terre de bruyère. De cet azote, la portion dégagée à l'ébullition sous forme d'ammoniaque, après addition de magnésie, est peu abondante, plus faible pour la terre végétale que pour les deux autres échantillons (3 0/0 dans le premier cas, 4.47 et 4.12 dans les deux autres). La tourbe n'a pas été examinée à cet égard. En somme, dans le traitement des

échantillons, par la potasse d'abord, l'acide chlorhydrique ensuite, a été solubilisé finalement 96.2 0/0 de l'azote primitif de la tourbe, 94 dans le terreau, 91.5 dans la terre de bruyère, 89 dans la terre végétale.

III. — *Traitement initial par l'acide chlorhydrique.* — Examinons maintenant comment se répartit l'azote quand on traite d'abord les matières par l'acide chlorhydrique. L'ordre de solubilisation n'est plus le même qu'avec la potasse, ce qui traduit immédiatement la nature différente des amides complexes contenues dans les quatre échantillons examinés : la matière azotée de la tourbe et surtout celle du terreau et de la terre de bruyère étant plus attaquable dans ces conditions et donnant plus d'azote soluble que la terre végétale (respectivement 53.91, 61.52, 61.70, 39.34 0/0 de l'azote total primitif). La dose d'azote dégageable du liquide chlorhydrique sous forme d'ammoniaque par ébullition avec de la magnésie, est notablement plus faible que celle qui s'est directement volatilisée sous l'influence de la potasse lors du traitement des échantillons par cet alcali. Dans le cas de la tourbe, cette dose d'azote s'élève à 11.06 0/0, au lieu de 17.01, dans le cas de la terre de bruyère, à 11.08 au lieu de 14.53; dans le cas du terreau, elle est encore plus faible, 7.34 au lieu de 15.96; mais, dans le cas de la terre végétale, cette dose est presque la même dans les deux traitements : 12.77 au lieu de 13.61. Quant à l'azote qui reste insoluble après le traitement acide, la dose en est bien plus considérable que dans le traitement par la potasse.

IV. — *Traitement par la potasse de la matière restée insoluble dans l'acide chlorhydrique.* — Les chiffres obtenus montrent que la constitution des corps azotés demeurant dans ce résidu est d'une nature assez différente, en général, de celle des corps azotés existant dans la matière primitive. L'azote éliminé sous forme volatile est toujours en proportion moindre que dans l'attaque initiale par la potasse; avec la tourbe, on a 13.66 0/0 d'azote volatil au lieu de 17.01; le terreau donne 10.92 au lieu de 15.96; la terre de bruyère 5.91 au lieu de 14.53; la terre végétale 11.78 au lieu de 13.61. On comprend qu'il doive en être ainsi, l'acide chlorhydrique ayant décomposé, pour son propre compte, les amides les plus facilement attaquables et ayant enlevé sous forme d'ammoniaque une partie de l'azote. Quant à la dose de l'azote solubilisé, elle est tantôt plus faible (tourbe, terreau) et tantôt plus forte (terre de bruyère, terre végétale) que la dose d'azote solubilisé lors de l'attaque par la potasse de la matière initiale, mais l'écart n'est pas très considérable. Il faut remarquer que l'azote demeurant soluble après addition d'acide à la liqueur alcaline, est toujours en beaucoup

moindre quantité (le tiers ou la moitié seulement) que dans le cas de l'attaque première par la potasse.

En somme, on arrive par cette seconde voie (attaque par HCl puis par KOH) à solubiliser à peu près autant d'azote qu'en effectuant l'attaque inverse. Dans le cas de la tourbe, on a solubilisé 95 0/0 de l'azote au lieu de 96.2 en effectuant les expériences inverses, et ce chiffre de 96.2 serait encore évidemment plus grand si cette portion insoluble dans la potasse avait pu être traitée ensuite par l'acide chlorhydrique. Dans le cas du terreau, on a solubilisé finalement 94 0/0 de l'azote dans les deux expériences inverses, dans le cas de la terre de bruyère, 95 0/0 au lieu de 91.5; dans le cas de la terre végétale, 91,3 au lieu de 89. Il n'y a donc que les produits de décomposition intermédiaires qui varient de nature.

Ces expériences mettent bien en évidence la constitution différente des composés azotés existant dans les quatre échantillons choisis et elles démontrent que ces composés azotés, bien que de constitution différente, arrivent tous à peu près au même degré de solubilisation. Il doit en être probablement ainsi dans le sol où les actions chimiques et microbiennes, incomparablement moins énergiques sans doute que l'action des réactifs de laboratoire, s'exercent pendant un temps beaucoup plus considérable.

V. *Traitements par la chaux, le carbonate calcaïque et l'eau seule*

— Ces essais ont été effectués, soit en chauffant pendant 15 heures au bain-marie à 100° les matières soumises à l'expérience avec de la chaux ou du carbonate calcaïque, soit en laissant ces matières en contact pendant 82 jours à la température ordinaire (8 décembre au 1^{er} mars 1898), avec agitation fréquente. Dans le premier cas on a recueilli l'azote volatilisé sous forme d'ammoniaque, on a ensuite filtré le liquide, lavé le précipité insoluble et neutralisé le liquide filtré par l'acide chlorhydrique. On a dosé l'azote dans ce liquide évaporé à sec, de façon à avoir l'azote non volatil soluble. Le précipité insoluble n'a pas été examiné. Dans le second cas (température ordinaire), on a filtré le liquide après le temps de l'expérience et examiné seulement la dose d'azote ammoniacal entré en dissolution. A cet effet, on a fait bouillir le liquide calcaïque dans le cas de la chaux, on additionné de magnésie dans le cas de CO_3Ca et on a recueilli AzH^3 dans un acide titré. La concentration des liqueurs et le poids des réactifs employés sont les mêmes que dans le cas de l'emploi de la potasse et de l'acide chlorhydrique dans les essais ci-dessus.

Voici le tableau qui donne la proportion, pour 100, de l'azote total, de chacune des fractions de l'azote dosé dans les conditions indiquées ci-dessus :

	TIN N°6.						TERRÉ DE BRUYÈRE.						TERRÉ VÉGÉTALE.											
	Traitement par CaO.			Traitement par $\text{Ca}^{1/2}\text{Ca}$.			Traitement par CaO.			Traitement par $\text{Ca}^{1/2}\text{Ca}$.			Traitement par CaO.			Traitement par $\text{Ca}^{1/2}\text{Ca}$.								
	15 heures à 100°.	82 jours à froid.	82 jours à 100°.	15 heures à 100°.	82 jours à froid.	82 jours à 100°.	15 heures à 100°.	82 jours à froid.	82 jours à 100°.	15 heures à 100°.	82 jours à froid.	82 jours à 100°.	15 heures à 100°.	82 jours à froid.	82 jours à 100°.	15 heures à 100°.	82 jours à froid.	82 jours à 100°.						
Azote volatilisé à l'état de AzH^3	10.86	"	2.89	"	2.38	"	12.10	"	5.33	"	9.23	"	0.95	"	0.06	"	10.43	"	0.77	"	0.65	"	"	"
Azote solubilisé....	16.56	"	1.82	"	1.23	"	10.91	"	16.91	"	21.26	"	6.74	"	"	"	19.59	"	6.40	"	5.61	"	"	"
AzH^3 dosée, dans la liqueur filtrée, par ébullition	5.73	"	"	"	"	"	6.91	"	"	"	5.56	"	"	"	"	"	5.59	"	"	"	"	"	"	"

On reconnaît de suite, à l'inspection de ce tableau, que les doses d'azote ammoniacal volatilisées au contact de la chaux, à 100°, sont moins considérables que celles qui se sont dégagées sous l'influence de la potasse; elles sont néanmoins très sensibles encore. Le carbonate calcique, et l'eau seule elle-même à 100°, ne produit une dose d'azote volatil non négligeable; les écarts entre les nombres fournis par ces deux réactifs sont assez notables. CO_3Ca semble n'avoir pas eu d'action spécifique dans le cas de la terre végétale.

Quant à l'azote soluble existant dans le liquide calcique filtré après l'expérience, il fournit des chiffres assez forts représentant : le cinquième environ du nombre qu'avait donné la potasse dans le cas de la tourbe, la moitié dans le cas du terreau, le quart environ dans le cas de la terre de bruyère et de la terre végétale. C'est le terreau qui, en somme, a été le plus profondément attaqué par la chaux et a donné, soit à 100°, soit à froid, le maximum d'azote soluble. Le liquide filtré après l'action à 100° du carbonate calcique et de l'eau seule contient aussi des proportions notables d'azote; c'est encore le terreau qui, à cet égard, a fourni les chiffres les plus considérables, ceux-ci représentant le cinquième environ de l'azote qu'a donné la potasse. La tourbe, au contraire, dont la matière azotée était si profondément attaquée par la potasse, fournit des chiffres d'azote soluble assez petits.

L'action de la chaux agissant à froid, fournit une dose d'azote ammoniacal qui n'est pas négligeable.

Ici les effets produits sont comparables, dans une certaine mesure, avec ceux du chaulage et du marnage avec marne calcaire; ils montrent que les amides du sol transforment, au moins dans le cas de la chaux, une partie notable de leur azote en azote ammoniacal (5 à 6 0/0 en 82 jours) et cela quelle que soit la nature de la matière azotée initiale.

Il faudrait invoquer un autre mécanisme de solubilisation des amides du sol pour expliquer, dans le cas de sols exclusivement acides (tourbe, terre de bruyère), comment cet azote organique passe à l'état d'azote ammoniacal, lequel sous cette forme doit servir de nourriture aux nombreux végétaux que portent de pareils sols, puisque ceux-ci ne nitrifient pas. L'action des agents microbiens semble être alors exclusivement en jeu, la présence de composés minéraux basiques (carbonates terreux) ne pouvant être prise en considération.

Il pourrait également se faire que les végétaux des terres acides absorbassent *directement*, sans qu'ils soient transformés en sels

ammoniacaux proprement dits, certains amides du sol; on sait que la question a été bien souvent soulevée sans avoir reçu actuellement de solution positive. Cette absorption est néanmoins rendue probable à la suite de travaux récents.

VI. Répartition du carbone dans les différentes matières humiques. — Il me reste, pour compléter ce travail, à présenter, dans des conditions spéciales d'attaque dans lesquelles je me suis placé que j'ai spécifiées plus haut, la répartition du carbone organique dans chacune des portions que j'ai analysées, c'est-à-dire, dans le cas du traitement par la potasse, le carbone demeurant insoluble, le carbone soluble précipitable par les acides, le carbone soluble non précipitable par les acides; dans le cas du traitement par l'acide chlorhydrique, le carbone insoluble dans cet acide et le carbone soluble.

L'examen du rapport existant dans chaque cas entre le carbone et l'azote, dosé dans les mêmes portions, conduit à quelques résultats intéressants.

Afin de ne pas trop étendre cette discussion, voici, sous forme de tableau simplifié, la valeur, d'après dosage, des rapports $\frac{C}{Az}$ qui existent dans chaque portion entre le carbone et l'azote, ainsi que la quantité de carbone pour 100 du carbone initial dans chaque portion.

D. — Proportion, pour 100, du carbone total de la matière.

	TOURBE.				TERRÉAU.				TERRE DE BRUYÈRE.				TERRE VÉGÉTALE.			
	Traitement par KOH.	Rapport $\frac{C}{Az}$	Traitement par HCl.	Rapport $\frac{C}{Az}$	Traitement par KOH.	Rapport $\frac{C}{Az}$	Traitement par HCl.	Rapport $\frac{C}{Az}$	Traitement par KOH.	Rapport $\frac{C}{Az}$	Traitement par HCl.	Rapport $\frac{C}{Az}$	Traitement par KOH.	Rapport $\frac{C}{Az}$	Traitement par HCl.	Rapport $\frac{C}{Az}$
Partie insoluble.....	117.6	24.5	"	"	84.4	40.0	"	"	82.4	35.4	"	"	40.4	41.8	"	"
Partie soluble :																
a. Précipitée par les acides.....	26.9	11.8	"	"	106.	25.0	"	"	27.1	30.6	"	"	10.8	18.7	"	"
b. Non précipitée par les acides.....	17.7	30.7	"	"	9.8	37.0	"	"	16.7	28.0	"	"	10.1	39.5	"	"
Partie insoluble.....	"	"	40.7	82.2	"	"	33.6	76.3	"	"	38.8	75.6	"	"	17.7	88.8
Partie soluble.....	"	"	9.6	17.8	"	"	6.6	23.7	"	"	11.0	24.4	"	"	8.5	17.4

rapport du carbone à l'azote dans les matières initiales analysées à l'analyse est de :

	Tourbe.	Terreau.	Terre de bruyère.	Terre végétale.
Carbone dans 1 kilogr. de mat. sèche.				
grammes.....	350,9	236,20	63,6	26,4
, en grammes.....	22,45	15,75	2,571	2,063
rapport $\frac{C}{Az}$	22,7	15,0	24,7	12,7

Le tableau qui précède montre d'abord ce fait général que Berthelot et André ont déjà signalé, à savoir que, plus le carbone est condensé et insoluble, plus le rapport $\frac{C}{Az}$ est grand.

Il faut remarquer que l'on peut tirer de ces expériences :

Traitement par la potasse. — La matière initiale la plus carbonée (tourbe) donne, pour le carbone et l'azote insolubles après traitement alcalin, un rapport $\frac{C}{Az}$ très grand, soit 147.6. Il se trouve donc, sous l'influence de l'alcali, une matière carbonée très riche en azote. Celui-ci, ainsi que je l'ai montré antérieurement, se trouve dans la proportion de 96 0/0, engagé dans des composés très solubles. Si l'on compare ce résultat avec ceux que donnent les autres matières examinées, on voit que la tourbe soumise à l'expérience est caractérisée nettement par une certaine quantité de matière carbonée, presque dépourvue d'azote, dans laquelle le carbone représente 24.5 0/0 du carbone total. La partie soluble dans la potasse, précipitée par les acides, fournit un rapport $\frac{C}{Az}$ = 26.9.

Dans la partie non précipitée par les acides, ce rapport est égal à 1.7, la simplification est évidente et, à mesure que la solubilité diminue et que, conséquemment, la condensation de la matière augmente, ce rapport est de plus en plus petit. Il est bon néanmoins d'observer que ces deux derniers rapports sont notablement plus élevés que ceux que présentent, dans les mêmes conditions, le tourteau et la terre végétale. Ils sont, au contraire, presque identiques à ceux que fournit la terre de bruyère (respectivement 27.1 et 16.7). On voit que la tourbe et la terre de bruyère constituent ce qu'on appelle des *terres acides*. La terre de bruyère fournit, par contre, une quantité de carbone insoluble plus grande que dans le cas de la tourbe et qui représente 35.4 0/0 du carbone total de cette ma-

tière ; mais ce carbone insoluble retient plus d'azote que ne retenait la tourbe, car $\frac{C}{Az}$ est égal à 82.4.

Le terreau dont j'ai fait usage est, à l'état initial, moitié moins riche en carbone que la tourbe (carbone dans 1 kilogr. sec = 236.7 pour la tourbe contenant carbone = 503.9). J'ai montré que, sous l'influence de la potasse, son azote était solubilisé en quantité presque égale à celle de la tourbe. Par contre, son carbone a été dissous dans des proportions bien moindres que dans le cas de la tourbe ; 40.90/0 du carbone total demeurant insolubles. Le rapport $\frac{C}{Az}$, égal à 84.4, se rapproche de celui que présente, pour la partie insoluble, la terre de bruyère. D'autre part, si l'on examine l'état de simplification dans lequel se trouvent les matières dissoutes par la potasse, on trouve que cette simplification est beaucoup plus avancée que dans le cas de la tourbe et de la terre de bruyère et qu'elle se rapproche de celle de la terre végétale. La partie soluble dans la potasse et précipitée par les acides offre, en effet, les rapports suivants : $\frac{C}{Az} = 16.6$ (terreau) et 10.8 (terre végétale) ; la partie non précipitée, les rapports 9.8 et 10.1.

Il est donc, comme on le voit, indispensable, dans l'étude des matières humiques naturelles, de doser simultanément C et Az pour se rendre compte de la nature même des amides qui ont pris naissance et de leur état de condensation. Le dosage seul de l'azote indique la façon dont cet élément est réparti entre les diverses fractions du traitement, mais il ne renseigne pas sur l'état de condensation plus ou moins avancée des amides qui se sont formés. La tourbe et la terre de bruyère forment donc un groupe à part, distinct de celui du terreau et de la terre végétale.

2° *Traitement par l'acide chlorhydrique.* — Le tableau précédent montre que, de même que dans le traitement par KOH, le rapport $\frac{C}{Az}$ est d'autant plus petit, la condensation d'autant moins grande, que la matière est plus soluble. Mais ici la quantité de carbone demeurée insoluble est considérable par rapport à celle du carbone soluble. La partie insoluble de la tourbe contient 82.2 0/0 du carbone total, celle du terreau 76.3, celle de la terre de bruyère 75.6, celle de la terre végétale 82.6. La dose d'azote qui accompagne le carbone est également beaucoup plus forte que dans le cas du traitement potassique, de sorte que le rapport $\frac{C}{Az}$

est notablement moindre. Ce rapport est égal à 40.7 et 48.8 dans les cas des terres acides (tourbe, terre de bruyère), plus faible chez le terreau (33.6), plus faible encore chez la terre végétale (17.7). D'autre part, quand on examine le rapport entre le carbone soluble et l'azote amidé soluble qui accompagne le carbone, on trouve que ce rapport est beaucoup plus petit que dans les cas correspondants du traitement potassique. Le traitement chlorhydrique a effectué de très simplifications beaucoup plus profondes, quoique portant sur une beaucoup moindre portion de matière. Ce rapport $\frac{C}{Az}$ tombe, en effet, à 9.4 avec la tourbe, à 6.6 avec le terreau, à 11.9 avec la terre de bruyère, à 8.5 avec la terre végétale ; de semblables rapports se rencontrent chez un grand nombre d'amides aromatiques en définis.

Le terreau et la terre végétale sont les substances qui, dans la portion soluble, soit du traitement potassique, soit dans celle du traitement chlorhydrique, présentent les composés amidés les plus simples, mais le poids des amides ainsi simplifiés est beaucoup moins considérable à la suite du traitement chlorhydrique qu'à la suite du traitement potassique.

N° 113. — Note sur les phosphates ; par M. Jules JOFFRE.

Dans une communication précédente, j'ai établi que les petits coefficients de solubilité de l'apatite et du phosphate tricalcique n'étaient pas les mêmes, tant dans l'eau pure que dans l'eau chargée d'acide carbonique.

Quoique ces solubilités soient extrêmement faibles, les différences observées devaient cependant donner lieu à des influences plus ou moins grandes sur la végétation. En effet, les plantes absorbant et évaporant des quantités d'eau considérables, il suffit qu'un corps soit quelque peu soluble pour qu'il en entre des quantités appréciables dans l'organisme des plantes et qu'il produise un résultat sur la végétation.

J'ai donc essayé de constater ces différences d'action de divers phosphates par des essais de végétation.

J'ai opéré sur la moutarde blanche, soit dans du sable pur, soit dans du même sable additionné de terre de bruyère et de carbonate de chaux ; et en mettant un excès des éléments fertilisants autres que l'acide phosphorique.

Voici les résultats que j'ai obtenus et qui sont la moyenne de trois expériences successives. Ils sont exprimés en représentant le

poids de la récolte sans engrais par 100 et en rapportant à ce chiffre les poids de celles obtenus avec les phosphates essayés.

Expériences faites dans du sable pur :

Sans engrais.....	100
Apatite de Logrosan.....	100
Phosphate tricalcique (cendres d'os).....	150
Phosphate tricalcique gélatineux.....	246
Phosphate monocalcique.....	321

Expériences faites dans un mélange de sable pur, de terre bruyère et de carbonate de chaux :

Sans engrais.....	100
Apatite de Logrosan.....	112
Phosphate tricalcique (cendres d'os).....	142
Phosphate tricalcique gélatineux.....	197
Phosphate monocalcique.....	359

Comme on le voit, l'apatite (fluophosphate) n'a produit qu'une action incertaine et des plus faibles.

L'addition du phosphate tricalcique à l'état de cendres d'os, au contraire, produit une action très marquée.

On comprend donc que suivant que les matières qu'on appelle « phosphates » dans l'industrie et qui sont employées en agriculture après avoir été simplement moulues, contiennent soit de l'apatite ou fluophosphate, soit du phosphate tricalcique, la puissance fertilisante puisse être fort différente.

L'action du phosphate tricalcique est surtout sensible quand on introduit ce phosphate à l'état gélatineux, c'est-à-dire venant d'être précipité. Mais, malgré les différences notables constatées dans les essais, je ne pense pas qu'on doive considérer ces deux sortes de phosphate tricalcique comme étant à des états moléculaires différents. La dissémination plus complète qu'on obtient avec la matière à l'état gélatineux suffit à expliquer les plus grands rendements obtenus.

Maintenant si on compare tous ces résultats avec ceux que l'on obtient avec le phosphate monocalcique, c'est-à-dire le phosphate soluble dans l'eau, on voit qu'il y a une différence énorme dans l'action sur les végétaux. Ce phosphate produit des résultats tout supérieurs et spécialement beaucoup plus élevés que ceux que l'on obtient avec le phosphate tricalcique à l'état gélatineux, avec lequel cependant on obtient une dissémination parfaite.

Il en faut donc conclure que ce n'est pas seulement parce que

phosphate monocalcique se dissémine mieux qu'il a plus d'action, mais encore parcequ'il est absorbé, en nature, par les plantes, qui suivent, une fois qu'il est entré dans leur organisme en effectuer l'assimilation.

Les nouvelles expériences que je viens de faire, prouvent donc, une fois de plus, l'avantage qu'il y a à fournir aux plantes du phosphate soluble dans l'eau.

N° 114. — Sur le dosage du soufre dans les composés organiques ; par M. BERTHELOT.

La méthode de dosage du soufre dans les composés organiques et les brûlant par l'oxygène comprimé, en présence d'une petite quantité d'eau, dans la bombe calorimétrique, indiquée par M. Filiti dans le dernier numéro du *Bulletin de la Société chimique* (3^e série, **21**, p. 340 : avril 1899), est complètement identique à celle que j'ai réalisée, en collaboration avec MM. André et Matignon (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. **22**, p. 173 ; 1891), et dont nous avons prouvé la généralité par des mesures exactes. Nous l'avons également appliquée et démontrée pour le dosage du phosphore, du chlore, du carbone, etc.

N° 115. — Emploi de la centrifugeuse pour recueillir les précipités dans les dosages par pesée, par M. G. MEILLÈRE.

Les centrifugeuses dont l'emploi se répand de plus en plus dans les laboratoires de physiologie peuvent rendre de grands services en chimie analytique.

La réunion des précipités les plus tenus s'opère avec la plus grande facilité ; la liqueur surnageant peut être décantée ; deux ou trois lavages ultérieurs avec décantations à la centrifugeuse assurent la purification du précipité. La pesée se fait dans le tube même, après dessiccation à la température convenable.

Ce mode opératoire trouve principalement son application dans le lavage des précipités qui ont une tendance à traverser les filtres quand la teneur saline des liqueurs vient à se modifier au cours des lavages.

Les précipités de sulfate de baryte, de chlorure d'argent, d'oxalate de chaux, entre autres, peuvent être lavés rapidement sans chauffage préalable ou dépôt prolongé du liquide.

Mais c'est surtout dans la séparation des précipités gélatineux,

que cette technique présente une grande supériorité sur les filtrations au papier.

A titre d'exemple, voici quelques dosages pour lesquels la centrifugeuse nous a rendu de grands services :

1° Séparation du fer et du manganèse (analyse des Bauxites) ; le fer est dosé à l'état de phosphate en liqueur acétique ;

2° Précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate, à froid par conséquent sans entraînement d'acide molybdique ; pesée ou détermination volumétrique ;

3° Détermination rigoureuse du plâtre des vins ;

4° Dosage des sulfates par la méthode volumétrique : séparation rapide des précipités de sulfate et de chromate de baryte ; réduction par le sulfate ferrosoammonique et titrage définitif au permanganate ;

5° Hydrologie : séparation de la chaux à l'état d'oxalate et évaluation volumétrique par le permanganate ;

6° Lavage et pesée des sulfures métalliques, des oxydes et phosphates de fer, de zinc, de manganèse, d'alumine, d'urane, des fluosilicates et autres précipités gélatineux ;

7° Dosage des sucres réducteurs par pesée du précipité d'oxydure ou de cuivre réduit (Meillère et Chapelle) ;

8° Réduction du chloroplatinate de potasse par l'aluminium et pesée du platine ;

9° Réduction des composés mercuriques par le chlorure d'étain et pesée du mercure ;

10° Analyses cliniques : urine, lait, liquides pathologiques :

a) Séparation rapide de l'acide urique à l'état d'urate d'ammoniaque ou d'urate cuivreux ;

b) Dosage des chlorures par le nitrate d'argent ;

c) Séparation de l'albumine totale par l'acide trichloracétique : séparation de la sérine seule dans le liquide privé de globuline par le sulfate d'ammoniaque ;

d) Séparation rapide des sulfates dans les urines et dosage ultérieur du soufre sulfoconjugué ;

e) Analyse du lait par le procédé Adam : précipitation de la caséine dans liquide hydroalcoolique par l'acide trichloracétique.

En résumé la centrifugeuse présente sur la filtration au papier les avantages suivants :

1° Lavage avec le minimum de liquide ;

2° Atténuation de l'action de l'oxygène ;

3° Suppression de la calcination du filtre et des opérations ultérieures qu'elle entraîne ;

6° Possibilité de séparer les précipités formés au sein de liqueur sans mal ou attaquant les papiers.

La méthode peut à la rigueur s'appliquer à l'isolement d'un précipité devant subir une calcination avant la pesée. Il faut alors verser par décantation, puis entraîner le précipité sur un filtre ou dans une capsule tarée au moyen d'un liquide facile à séparer par évaporation.

116. — Dosage des sucres par pesée du précipité cuprique ; par MM. G. MEILLÈRE et Ph. CHAPPELLE.

La méthode que nous proposons supprime les deux temps les plus délicats du dosage pondéral : la filtration et la réduction du précipité.

Le procédé est basé sur l'emploi de la centrifugeuse, instrument dont l'usage se généralisera de plus en plus dans les laboratoires. La réduction de la liqueur de Fehling est effectuée dans les tubes mesurés de la centrifugeuse. Ces tubes sont chauffés dans une solution saline concentrée, ils sont ensuite centrifugés.

Le liquide clair est décanté sans la moindre difficulté et remplacé aux reprises par de l'eau bouillante. Les tubes, simplement essuyés, sont ensuite maintenus pendant cinq minutes à 150° et refroidis après refroidissement.

On peut contrôler le résultat en réduisant l'oxydure dans le tube même à l'aide d'un courant d'hydrogène.

$$\text{Cu}_2\text{O} \times 0,8878 = \text{Cu}^2.$$

Certains verres s'attaquant facilement par les liqueurs alcalines, il est prudent de vérifier la tare des tubes après le dosage.

N° 117. — Rectification ; par M. G. LESER.

Dans le *Bulletin* (n° 7, p. 347) l'extrait d'une note présentée à l'Académie des sciences (*C. R.* t. 128, p. 108) porte le titre : *Dérivés de la méthylhepténone synthétique*. La communication qui a été faite à l'Institut a trait à la *méthylhepténone naturelle*. Je tiens à rectifier cette erreur et profite de l'occasion pour rendre à l'acide méthylhexénone pyruvique son point de fusion 49-50° qui a été noté et rendu incompréhensible par suite d'une faute d'impression dans les Comptes Rendus.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur la non-coloration de certaines eaux ; W. SPRING (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 359). — L'eau pure, vue sous une grande épaisseur est bleue, mais les oxydes ferriques même en proportion extrêmement faible modifient cette teinte. Si l'oxyde ferrique est hydraté, l'eau semble verte ; si, au contraire, il est anhydre, l'eau semble incolore. C'est ainsi que la couleur de l'hématite est complémentaire de celle de l'eau et que de l'eau pure, additionnée d'une quantité extrêmement faible d'une suspension aqueuse et stable d'hématite réduite en poudre impalpable perd toute coloration en conservant sa limpidité.

E. E. BLAISE.

Influence de la température et des oxydes sur la production du sulfate de sodium ; J. KRUTWIG et A. DERNONCOURT (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 349). — Ce travail se rapporte à la formation du sulfate de sodium par action de l'anhydride sulfureux et de l'air sur le chlorure de sodium.

Il en résulte : 1° que la température correspondant au rendement maximum est de 525° ; 2° que la quantité de sulfate formé croît avec la proportion d'oxyde de fer ; 3° qu'à température égale, l'oxyde de cuivre agit plus énergiquement encore que l'oxyde de fer ; 4° qu'en présence d'oxygène pur, le rendement s'élève considérablement.

E. E. BLAISE.

Sur la phosphorescence du sulfure de strontium ; J. A. MOURELO (*C. R.*, t. 128, p. 557 ; 27.2.99). — L'auteur a observé qu'un même sulfure présente une phosphorescence plus grande et plus persistante à la lumière diffuse qu'aux rayons directs du soleil, pour une même durée d'exposition. Le sulfure n'est pas également impressionné par les diverses radiations ; les plus efficaces parmi les ondes sont celles de plus grande amplitude. Dans le cas actuel, c'est dans la partie non visible de la radiation que réside la véritable force excitatrice. Quand un sulfure de strontium a été exposé une seule fois à la lumière diffuse, non seulement sa phosphorescence devient très intense, mais il acquiert un plus grand degré

L'impressionnabilité; une insolation répétée diminue cette impressionnabilité et peut même l'annuler.

L'auteur montre ensuite, par des expériences, qu'en réalité les radiations lumineuses ne sont pas ici les plus efficaces; il signale aussi une particularité curieuse : un sulfure amené à son maximum de phosphorescence peut en exciter un autre. G. ANDRÉ.

Sur le sulfure de strontium phosphorescent, préparé au moyen du carbonate de strontium et de la vapeur de soufre; J. R. NOURELO (*C. R.*, t. 128, p. 427; 13.2.99). — L'auteur entraîne, dans un courant d'azote pur et sec, de la vapeur de soufre sur CO^3Sr naturel, chauffé au rouge vif. On n'a pas obtenu de sulfure de strontium cristallisé. Si CO^3Sr est pur, on n'obtient pas de sulfure phosphorescent. Les meilleurs résultats sont ceux que fournit la strontianite naturelle; celle employée par l'auteur renfermait 96,12 0/0 CO^3Sr , 2,03 0/0 d'oxydes de fer et de manganèse. Ce dernier oxyde est une des substances les plus actives en ce qui touche à la phosphorescence. En ce qui concerne la température, c'est celle du rouge vif qui donne les meilleurs résultats.

G. ANDRÉ.

Sur le bisulfure de tungstène; Ed. DEFACQZ (*C. R.*, t. 128, p. 609; 6.3.99). — L'auteur prépare ce composé par deux procédés : 1^{er} l'action de H^2S sur l'hexachlorure de tungstène. Ce dernier corps est placé dans une nacelle disposée dans un tube; on chasse l'air par H^2S , on chauffe ensuite la nacelle progressivement vers 550°; 2^o le second procédé est une modification de celui de M. Riche : on mélange intimement 138 p. CO^3K^2 , 464 p. TuO^3 , 558 p. S. On chauffe au four Perrot jusqu'à fusion complète. — L'analyse des corps obtenus par ces deux procédés s'exécute en fondant le corps avec un mélange de AzO^3K et de K^2CO^3 . On dissout la masse dans l'eau, on acidule par HCl , on évapore à sec plusieurs fois en ajoutant chaque fois HCl . Finalement, on reprend par l'eau. L'acide tungstique est insoluble; dans la solution on dose SO^4H^2 par BaCl^2 . — Le 1^{er} procédé donne un bisulfure amorphe en écailles noires; le second procédé, de petits cristaux à reflet bleuté, insolubles dans l'eau. $D = 7,5$. Chauffé au contact de l'air, ce corps brûle; à l'abri de l'air, on peut le chauffer, sans qu'il change de composition, jusqu'à la temp. de ramollissement de la porcelaine. Au four électrique, il perd S sans fondre; un chauffage prolongé le désulfure complètement. H ne le réduit que vers 800°. F l'attaque à froid, Cl à 400°; Br ne l'attaque que difficilement à 700°. G. ANDRÉ.

Sur les points de solidification des acides stéarique et palmitique purs ou mélangés; L. E. O. de VISSER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 346). — L'auteur montre expérimentalement que le point d'inflexion de la courbe qu'il a déterminée antérieurement (*Bull. Soc. Chim.*, t. 21, p. 87) correspond bien à l'identité de composition des phases solide et liquide. E. E. BLAISE.

Sur les alcools nitrés; J. MAAS (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 384). — L'auteur a étudié la condensation du bromonitrométhane avec les aldéhydes, suivant la méthode de L. Henry.

1.1-Bromonitroéthanol $\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{CH}-\text{CH}^2\text{OH}$. Obtenu par condensation du bromonitrométhane avec le formol en présence d'une trace de carbonate de potasse. — Il se forme en même temps du bromonitropropanediol. — L'éthanol bromonitré constitue un liquide bouillant à 147-148° sous 45 mm, à odeur irritante, fortement caustique. $D = 2,084$ à 10°; $N_d = 1,52952$. Peu sol. dans l'eau. — **Ether nitrique** $\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{CH}-\text{CH}^2-\text{AzO}^2$. Préparé par action du mélange sulfo-nitrique sur l'alcool bromonitré; huile épaisse, $D_{11} = 2,438$. — **Ether acétique** $\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{CH}-\text{CH}^2-\text{COCH}^3$. On l'obtient en traitant l'alcool par l'anhydride acétique à froid; $E_b = 138-142^\circ$ sous 50 mm.; $D_{11} = 1,958$. — Le bromonitroéthanol, chauffé avec de l'eau à 135-140° pendant quelques heures, semble fournir de l'aldéhyde glycolique.

2.2-Bromonitropropanediol $\text{Br} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{AzO}^2 \end{array} > \text{C}(\text{CH}^2\text{OH})^2$. On l'obtient comme l'alcool précédent, mais en employant 2 mol. de formol. Cristaux octaédriques incolores, peu solubles dans H^2O . F. 106-107°.

3-bromonitro 2 propanol $\text{CH}^3-\text{CHOH}-\text{CHBr}(\text{AzO}^2)$. Ce corps se prépare en condensant le bromonitrométhane avec l'éthanal. Liquide incolore, caustique, à odeur irritante, peu soluble dans H^2O . $D_{10} = 1,899$. $E_b = 149-150^\circ$ sous 42 mm. $N_d = 1,51728$. — **Ether nitrique** $\text{CH}^3-\text{CH}(\text{AzO}^2)-\text{CHBr}(\text{AzO}^2)$. Obtenu par action du mélange nitrosulfurique sur l'alcool; liquide huileux, insoluble dans H^2O ; $D_{10} = 2,134$. — **Ether acétique**. Liquide; $D_{11} = 1,820$; $E_b = 139-141^\circ$ sous 48 mm.

Le bromonitropropanol ne se condense pas avec une seconde moléc. d'éthanal, mais peut encore réagir sur le formol. On obtient ainsi le **2.2-bromonitro-1.3-butanediol** $\text{Br} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{AzO}^2 \end{array} > \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{CH}(\text{OH}) \end{array} \cdot \text{CH}^3$. Cristaux incolores; F. 94-96°. On l'obtient encore en condensant l'éthanal et le bromo-nitro-éthanal.

le bromonitrométhane se combine au pipéridométhanal en donnant un corps cristallisé, très altérable, fusible à 49-51°. Sa nature n'a pu être déterminée.

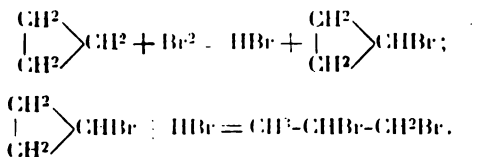
E. E. BLAISE.

sur divers composés nitrés aliphatiques; L. HENRY (*R. tr. P.-B.*, t. 17, p. 399). — *Nitroucétone* $\text{AzO}^2\text{CH}^2\text{-CO-CH}^3$. On l'obtient en oxydant le 1-nitro-2-propanol par le mélange chromo-urique; elle ne se forme pas par action de AzO^2Ag sur l'acétone. — Liquide incolore à odeur piquante. Peu soluble dans H^2O . $\text{D}_{11} = 1,070$, Eb. 152° sous 767 mm. Ce corps possède un caractère éminemment acide. *Nitrobutanenitrile-1.4* $\text{CAz-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-AzO}^2$. Ce corps a été obtenu par action de AzO^2Ag sur le dérivé iodé correspondant. Liquide incolore, insoluble dans H^2O . $\text{D}_{13} = 1,138$. Eb. = 160°, sous 35 mm. et 236° à la pression atmosphérique. Le nitrile, hydraté au moyen de l'acide chlorhydrique, vers 50°, donne l'acide nitrobutyrique correspondant, et celui-ci, chauffé à température plus élevée avec le même agent se transforme en l'acide succinique avec production d'hydroxylamine. L'auteur présente, en outre, quelques remarques sur sa volatilité et sur divers composés nitrés.

action des alcalis sur quelques acides actifs; A. F. HOLLEMAN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 323). — Les résultats obtenus sont très variables suivant la nature de l'acide sur lequel on opère. L'acide phényle devient rapidement inactif (ac. phénylglycolique); l'acide camphorique, au contraire, son pouvoir rotatoire ne subit aucune modification (ac. camphorique et quinique).

E. E. BLAISE.

sur la pureté du triméthylène préparé par l'action de la poudre de zinc et de l'alcool sur le bromure de triméthylène; E. J. HUSTAVSON (*C. R.*, t. 128, p. 137; 13.2.99). — Le triméthylène obtenu par l'action du brome, donne toujours, avec l'alcool, des quantités appréciables de bromure de propylène; l'action s'accomplit en deux phases :



Donc, si l'on rencontre du bromure de propylène dans le bromure obtenu par l'action du brome sur le triméthylène, on ne peut pas conclure à la

présence de propylène dans le triméthylène, comme l'ont fait Wolkoff et Menchoutkine (*Ber.*, t. 31, p. 3067). L'auteur montre que le bromure de triméthylène très pur ne donne pas de propylène quand on le fait réagir sur le zinc en présence d'alcool. Si on prépare le triméthylène par la méthode indiquée par l'auteur, avec du bromure de triméthylène bien fractionné (Ebull. 164°, 5-165°), on peut obtenir le gaz tout à fait exempt de propylène; on rejette les premières parties du gaz contenant de préférence du propylène.

G. ANDRÉ.

Sur les acides nitrobenzoïques; A. F. HOLLEMAN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 329). — Les expériences antérieures de l'auteur (*Bull. Soc. Chim.*, t. 21, p. 90) ont montré que, pour le mélange des acides ortho et métanitrobenzoïques, en solution saturée, la phase liquide est anormale; ses nouvelles recherches qui ont porté sur la précipitation, sur la cristallisation dans l'eau et l'éther et sur la fusion, montrent que la phase solide est de même anormale.

E. E. BLAISE.

Sur les acides nitrobenzoïques; A. F. HOLLEMAN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 17, p. 335). — Méthode approximative de dosage de acides o.-m.-et p.-nitrobenzoïques dans un mélange de ces acides basée sur des déterminations de solubilité.

E. E. BLAISE.

Sur un nouveau mode de préparation des éthers phosphoriques mixtes alcoyl-phénoliques; Albert MOREL (*C. R.*, t. 12 p. 507; 20.2.99). — L'auteur fait agir sur $\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}_5)^3$, dissous dans un mélange d'alcool et d'éther absolus, successivement 1, 2, 3 moléc. de $\text{C}^2\text{H}_5\text{NaO}$, dissous dans l'alcool absolu. Dans d'autres expériences, il fait agir sur ce même phosphate des solutions alcooliques de pyridine, de quinoléine, d'urée, de diméthylpipérazine. Dans le premier cas, l'auteur a obtenu avec 1 moléc. $\text{C}^2\text{H}_5\text{NaO}$, le phosphate monoéthylrique diphénylique, avec 2 moléc. $\text{C}^2\text{H}_5\text{NaO}$, le phosphate diéthylrique monophénylique; avec 3 moléc. $\text{C}^2\text{H}_5\text{NaO}$, il ne s'est pas fait traces de phosphate triéthylrique, mais il s'est produit du diéthylphosphate de sodium et du phénéthol $\text{C}^6\text{H}_5\text{OC}^2\text{H}_5$. Cette méthode très simple fournit des rendements moindres que dans le cas de la préparation au moyen du chlorophosphate d'éthyle et du phénate de soude. — Dans le phosphate triphénylique, il y a deux fonctions vraisemblablement analogues à celles du carbonate diphénylique, c'est-à-dire deux for-

lions qui se rapprochent des deux fonctions acides les plus faibles de l'ac. phosphorique. La troisième fonction éther du phosphate triphénylique se comporte de façon spéciale; elle ne se transforme pas sous l'action ménagée de l'éthylate de sodium en éther alcoolique comme les deux autres : ce fait confirme la notion de dissimilitude entre un des trois oxyhydriles de l'ac. phosphorique et les deux autres. — L'alcool absolu ou à 80°, les solutions alcooliques d'urée, de pyridine, de quinoléine, même après 48 heures d'ébullition, sont sans action sur $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$. — 1 moléc. de phosphate triphénylique en solution alcoolique agissant sur 3 moléc. de diméthylpipérazine en solution aqueuse à 50 0/0, transforme, après 3 heures d'ébullition, le phosphate primitif en phosphate monoéthérique diphénylique. Une ébullition plus longue fournit du phosphate de diméthylpipérazine, mais il ne se fait ni éther diéthérique monophénylique, ni éther triéthérique. Cette action spéciale de l'alcoolate de diméthylpipérazine met en relief la différence qui existe entre les deux fonctions éthers du phosphate triphénylique qui se comportent d'une manière analogue vis-à-vis de l'action de l'éthylate de sodium.

G. ANDRÉ.

**Sur les acides phényl- et phénylène-phosphoriques; P. GEN-
VRESSE** (*C. R.*, t. 127, p. 522; 10.10.98). *Acide phényl-phospho-
rique* $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{PO}^4\text{H}_3$. — S'obtient en mélangeant poids moléculaires
égaux de P_2O_5 et de phénol; on chauffe à 180°, on dissout dans
l'eau et on évapore dans le vide. L'ac. phényl-phosphorique fond
à 89°, il se dissout dans l'eau et l'alcool. L'acétate de cuivre donne
avec ce corps un précipité blanc, légèrement verdâtre.

Acide phénylène-diphosphorique $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{PO}^4\text{H}_3 (1) \\ \text{PO}^4\text{H}_3 (4) \end{smallmatrix}$. — Se pré-
pare comme le précédent en employant, au lieu de phénol, l'hy-
droquinone. Cristallin, fond à 168-169°, très soluble eau et alcool,
non réducteur, donne avec l'acétate de cuivre un précipité ver-
dâtre; il se comporte vis-à-vis de la phtaléine et du méthylorange
comme l'acide orthophosphorique.

Acide oxyphénylphosphorique $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{PO}^4\text{H}_3 (1) \\ \text{OH} (2) \end{smallmatrix}$. — Se prépare
en distillant dans le vide un mélange équimoléculaire de pyrocaté-
chine et de P_2O_5 ; cristallin, fond à 130°, bout à 300° (II = 20 mm.),
se comporte vis-à-vis des dissolvants et des réactifs comme le pré-
cédent; réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent au bout
de qq. temps.

G. ANDRÉ.

Sur les combinaisons de la phénylhydrazine avec les iodures alcooliques; P. GENVRESSE et P. BOURCET (*C. R.*, t. 128, p. 564; 27.2.99). — L'action des iodures de méthyle et d'éthyle sur la phénylhydrazine peut être modérée quand on fait réagir les deux corps en présence de dissolvants : on obtient alors des produits cristallisés bien définis. — *Action de CH_3I sur la phénylhydrazine.* Cette action fournit deux composés, l'un insoluble, l'autre soluble dans l'alcool absolu. Le composé insoluble se produit quand, au sein d'un mélange réfrigérant, on fait réagir la phénylhydrazine sur CH_3I dissous dans l'alcool absolu. Ce corps cristallise en prismes clinorhombiques; sa formule est $(\text{C}_6\text{H}_5\text{AzH}^1\text{AzH}^2)(\text{CH}_3)_2\text{I}$; il fond à 110° et se décompose ensuite; il se dissout dans l'eau, surtout à chaud. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling, mais il donne avec elle un précipité bleu pâle. — Le composé soluble dans l'alcool



s'obtient en dissolvant 1 mol. de phénylhydrazine dans de l'éther bien refroidi et versant peu à peu $1/2$ mol. de CH_3I . Les cristaux obtenus sont dissous dans l'alcool et celui-ci est énergiquement refroidi. On obtient ainsi de fines aiguilles feutrées fondant à 125° avec décomposition. Ce corps est soluble dans l'eau et l'alcool; il est moins stable que le précédent. Il réduit la liqueur de Fehling, le nitrate d'argent, les chlorures d'or et de platine. — *L'iodure d'éthyle* donne, dans les mêmes conditions, des composés analogues aux précédents.

G. ANDRÉ.

Action des oxydants sur quelques amides; OECHSNER et CONINCK (*C. R.*, t. 128, p. 503; 20.2.98). — *Phtalimide.* Oxydée par $\text{CrO}_4\text{K}^2 + \text{SO}_4\text{H}^2$, fournit à temp. assez élevée, CO_2 pur, sans azote; oxydée par H_2O_2 en liqueur alcaline, elle fournit lentement CO_2 et AzH_3 . — *Succinimide.* A peine décomposée par le mélange chromique; donne avec H_2O_2 , CO_2 et AzH_3 . — *Succinamide.* Résiste au mélange chromique. — *Oxamide.* Donne avec le mélange chromique CO_2 . *Glycocolle.* Idem. — *Sarcosine.* Idem. — *Formiamide.* Violemment décomposée par le mélange chromique avec production de CO_2 , H_2O_2 , en liq. alcaline et à chaud, donne CO_2 et AzH_3 . — *Acétamide.* Décomposée comme la formiamide, mais moins énergiquement. — *Benzamide.* Décomposée par le mélange chromique avec formation de CO_2 . — *Formanilide.* Fournit CO_2 . *Acétanilide.* Idem.

G. ANDRÉ.

Mode d'essai et composition des huiles d'acétone; A. et P. SUISINE (*C. R.*, t. 128, p. 561; 27.2.99). — L'huile d'acétone de suint brute renferme toujours un peu d'eau qu'on enlève avec CaCO_3 . La composition de ce produit peut être assez simplement déterminée par divers essais tels que : densité, solubilité dans l'eau, dans le bisulfite de sodium, volume du liquide qui distille entre des limites déterminées de température, 70 à 90° par exemple. L'huile d'acétone du suint ne renferme que des traces de diméthylcétone (50.0 au maximum); elle contient au minimum 90 0/0 de composés à fonction acétonique, dont 75 0/0 solubles dans l'eau; cette portion consiste surtout en éthylméthylcétone.

Les auteurs ont soumis aux mêmes essais des échantillons d'huiles d'acétone provenant d'une fabrique d'acétone par le pyrolignite de chaux. Ces huiles diffèrent notablement, comme composition, des huiles d'acétone du suint; elles sont beaucoup plus pauvres en éthylméthylcétone, mais plus riches en cétones élevées passant au-dessus de 100°.

G. ANDRÉ.

Sur le mode de formation de l'indigo dans les procédés d'extraction industrielle; fonctions diastasiques des plantes indigofères; L. BRÉAUDAT (*C. R. Soc. de biol.*, 1898, p. 1031).

— On sait que la préparation de l'indigo se fait en Chine de la façon suivante : les feuilles d'indigotier, rangées en bottes serrées dans des cuves de maçonnerie, sont mises en macération dans l'eau. Une fermentation s'établit et dure environ 18 heures. Le liquide, qui a pris une teinte jaune verdâtre, est transvasé dans une seconde cuve, additionné de lait de chaux et battu pendant 2 ou 3 heures. L'indigo se précipite, etc. On a démontré chez les plantes indigofères telles que l'isatis tinctoria et le polygonum tinctorium la présence d'un même glucoside, l'indican, capable de se doubler en indigo et indiglucine.

Cette transformation s'accomplit-elle sous l'influence d'un bacille comme l'a prétendu M. Alvarez; ou bien résulte-t-elle d'une action diastasique? M. Bréaudat a résolu la question en prenant comme matière première l'isatis alpina, plante de la famille des crucifères, capable de fournir de l'indigo et contenant de l'indican. — Des feuilles d'isatis chauffées à 110° et laissées en macération à 37° pendant 18 heures ne produisent plus d'indigo. — Les microorganismes ne jouent aucun rôle essentiel dans la formation de l'indigo, car les feuilles d'isatis lavées et brossées dans l'eau chloroformée, mises à macérer, dans ce même liquide ou dans l'eau contenant de l'essence de menthe, fournissent rapidement de l'indigo par

agitation. — Des feuilles d'isatis incisées sous l'alcool à 90° triturées, épuisées à froid par le même liquide, fournissent un résidu qui peut abandonner à l'eau chloroformée une ou plusieurs diastases capables de dédoubler l'indican et l'amygdaline; capables de produire ces transformations après avoir été soumises à l'ébullition. — Le suc d'isatis bleuit la teinture de gaïac, oxyde l'hydroquinone et le pyrogallol; il contient une oxydase dont l'action est favorisée par l'alcalinité du milieu.

En résumé dans la production de l'indigo, il y a lieu de considérer deux phénomènes diastasiques successifs : un dédoublement de l'indican en indigo blanc et indiglucone produit par une diastase hydratante, et une oxydation de l'indigo blanc en indigo bleu, produite par une oxydase.

ARTHUS.

Présence de la leucine et de la tyrosine dans une urine de cystinurique. Procédé simple et rapide pour rechercher la tyrosine dans les sédiments, graviers et calculs urinaires, en particulier, lorsqu'elle se trouve mélangée à la cystine; Henri MOREIGNE (C. R. Soc. de biol., 1898, p. 1097). — M. Moreigne a constaté la présence de leucine et de tyrosine dans la partie soluble de l'urine et dans les sédiments urinaires chez un cystinurique, fait important au point de vue de la signification physiologique de la cystinurie.

Pour reconnaître la tyrosine dans les sédiments, il a eu recours au procédé suivant. Il place sous l'objectif du microscope une lamelle de verre sur laquelle il dépose une très petite quantité de sédiment ou une parcelle de gravier. Avec une baguette de verre trempée dans un flacon d'acide chlorhydrique pur et concentré, il dépose une goutte d'acide (la quantité nécessaire pour humecter) sur la lamelle, à côté de la matière à examiner. Lorsque l'acide arrive au contact du sédiment, les cristaux de cystine, solubles dans l'acide chlorhydrique concentré, disparaissent assez rapidement, tandis que la tyrosine se dépose en aiguilles groupées en faisceaux ou en étoiles dont l'aspect est caractéristique. Si l'on a soin de suivre la réaction dans le champ du microscope, on voit très nettement et progressivement apparaître les aiguilles de tyrosine au fur et à mesure de la disparition de la cystine.

ARTHUS.

Sur la fermentation du galactose; DIÉNERT (C. R., t. 128, p. 569; 27.2.99). — On prend une levure très active vis-à-vis du galactose, on la cultive sur le même milieu azoté (eau de touraillons)

deux ballons différents contenant (A) du saccharose et (B) du lactose. Après fermentation, on décante le liquide, on lave à l'eau stérilisée et on porte les levures dans une solution de galactose à 10 0/0. Avec B, la fermentation est active au bout de 3 à 6 heures; avec A elle n'est active qu'après 2 à 4 jours. Le retard est notable, et cependant ces levures avaient même activité en présence de glucose. A et B, après avoir fait fermenter la solution de galactose 0/0, sont devenus identiques vis-à-vis du galactose. Mais B se distingue encore de A quand on remet à nouveau ces deux levures en présence du glucose. On laisse la fermentation s'achever, on décante le liquide fermenté, on lave la levure et on trouve que B est devenu acclimaté au galactose, alors que A, traité de même, ne l'est pas. On limite au galactose que difficilement, au bout de 5 à 7 jours. On obtiendrait des résultats contraires si l'on ne se plaçait pas dans des conditions telles que le bourgeonnement soit réduit au minimum : on y parvient en employant une grande quantité de levure avec peu de sucre. En favorisant le bourgeonnement, l'acclimation de la levure au galactose est très rapide; il existe peu de différence entre la levure venue sur un milieu avec du galactose et celle venue sur le même milieu azoté avec du saccharose. G. ANDRÉ.

Sur la fermentation du galactose; DIÉNERT (*C. R.*, t. 128, p. 7; 6.3.99). — Si on cultive dans un milieu nutritif azoté une levure ne faisant pas fermenter le lactose, et cela en présence de proportions égales de lactose et de saccharose, celui-là reste inaltéré; en remplaçant le liquide par du galactose à 10 0/0, la fermentation ne se déclare qu'au bout de 2 ou 3 jours : cette levure n'est pas acclimatée au galactose. Si, avec une levure acclimatée au lactose, on opère en présence de lactose et qu'après 48 heures on remplace ce lactose par du galactose à 10 0/0, la fermentation se déclare rapidement, sans être cependant complète : la levure a perdu de son acclimation au galactose. Si on prend des cultures de lactose, qu'on les cultive dans de l'eau de touraillons déionisée de lactose, celles-ci, traitées comme précédemment, commenceront rapidement la fermentation du galactose si elles sont mises en contact avec ce sucre. Le lactose peut donc remplacer le galactose dans l'étude de l'acclimation des levures à ce dernier sucre.

G. ANDRÉ.

Recherches sur le phosphore urinaire; L. JOLLY (*C. R.*, t. 7, p. 118; 11.7.98). — Léprieux et Aubert ont publié, en 1884, des résultats qui montrent l'existence normale, en petite quantité, dans

l'urine, de phosphore à l'état incomplètement oxydé et dont la proportion s'élèverait notablement dans certains états nerveux. L'auteur montre que le phosphore urinaire qui échappe aux méthodes de dosage de l'ac. phosphorique, n'est pas du phosphore incomplètement oxydé, ni de l'ac. phosphoglycérique, mais simplement de l'ac. phosphorique combiné à des bases métalliques intimement associé encore à des matières azotées. G. ANDRÉ.

Sur le dosage du phosphore et du soufre dans les végétaux et dans leurs cendres; BERTHELOT (*C. R.*, t. 128, p. 17; 2.1.99).

— L'auteur insiste sur la nécessité de doser le soufre et le phosphore totaux contenus dans les végétaux en brûlant la matière végétale dans un courant d'oxygène et faisant passer les vapeurs dégagées dans cette combustion sur une colonne de Na_2CO_3 sec et chauffé au rouge; l'incinération ménagée des substances végétales ne saurait conduire à des dosages exacts. En effet, pour que ces dosages fussent corrects dans ce dernier cas, il faudrait que la combustion eut lieu, du commencement à la fin, en présence d'un excès d'oxygène, qu'elle fut totale pendant toute la durée de l'opération, qu'elle eut lieu à une temp. suffisamment haute et en présence d'une proportion d'alcali capable de changer en sulfates et phosphates la totalité du soufre et du phosphore de la plante. Si la temp. n'est pas assez élevée, du soufre et du phosphore s'échapperont partiellement sous forme de composés volatils préexistants dans la plante; si l'oxygène fait défaut, même à temp. plus haute, le soufre et le phosphore peuvent s'échapper en partie à l'état d'éléments libres ou de combinaisons non peroxydées (SO^2). De plus, ces acides seront susceptibles, soit d'être volatilisés soit d'être réduits par le carbone et l'hydrogène: ils peuvent encore réagir à chaud chacun sur les sels formés par l'autre, car l'acide sulfurique pourra déplacer une partie de l'acide phosphorique dans les phosphates et réciproquement. G. ANDRÉ.

Sur la présence et le dosage du chlore dans les plantes; BERTHELOT (*C. R.*, t. 128, p. 23; 2.1.99). — L'incinération, même

très ménagée, d'une matière végétale expose à une perte de chlore. Celui-ci ne peut être rigoureusement dosé que par l'emploi de la méthode ci-dessus: incinération dans un courant d'oxygène, passage des vapeurs sur une colonne de CO_3Na^2 pur et chauffé rouge. G. ANDRÉ.

assimilation de l'azote nitrique et de l'azote ammoniacal des végétaux supérieurs ; MAZÉ (*C. R.*, t. 127, p. 1031; 12.). — Conformément aux conclusions de M. Müntz, l'auteur montre que l'ammoniaque du sulfate est absorbée et assimilée en partie par les végétaux supérieurs.

G. ANDRÉ.

un mode d'action du *Bacillus subtilis* dans les phénomènes de dénitrification ; M^{me} A. FICHTENHOLZ (*C. R.*, t. 128, p. 132.99). — L'auteur montre que, en présence de l'air et à temp. de 38-39°, le *Bacillus subtilis* peut se développer dans un milieu nutritif artificiel dans lequel l'azote est seulement à l'état nitrique ; il se fait alors de l'ammoniaque. Nulle dans les premières heures, cette production passe par un maximum et décroît ensuite.

G. ANDRÉ.

le dosage des pentosanes ; W. L. A. WARNIER (*R. tr. ch.*, t. 47, p. 377). — L'auteur a utilisé la méthode de dosage décrite par M. W. L. A. Warnier (*Chem. Zeit.*, 1894, n° 51), et l'a appliquée au dosage des pentosanes dans le thé, le cacao et le café. Il montre, d'après les résultats du dosage, que les résultats sont un peu incertains, car il a constaté que le saccharose, le dextrose et le lévulose, même chimiquement purs, donnent une petite quantité de furfural par distillation avec l'acide chlorhydrique étendu. Enfin, parmi les dosages effectués, on en trouve qui présentent des écarts considérables qu'il lui donne l'explication.

E. E. BLAISE.

nouvelles recherches sur les miroirs de verre doublé de plomb dans l'antiquité ; BERTHELOT (*C. R.*, t. 127, p. 259; 12.). — L'auteur a exécuté l'analyse d'un petit miroir rond en plomb enclavé dans un cadre métallique provenant du musée de Louvre. La garniture est formée de plomb métallique, industrielle et pur. L'enduit qui recouvre le miroir de verre se détache en partie et montre une surface vitreuse attaquée et irisée. Cet enduit, à l'origine, formé de plomb fondu dont l'éclat subsiste encore par places ; actuellement ce métal forme une couche d'oxyde de plomb. — Un miroir trouvé dans les ruines de la ville égyptienne de Thèbes, était serti dans un cadre de plâtre, le miroir de verre ne porte encore quelques traces métalliques ; le métal n'est pas du plomb. Un autre miroir, de même provenance, possède une garniture métallique ; garniture et enduit métallique du miroir sont en plomb.

G. ANDRÉ.

BIBLIOGRAPHIE.

Les progrès récents dans la teinture et l'impression des tissus, par Antonio **SANSONE**. Georges Carré et Naud, *éditeurs* (1^{er} fascicule).

Cet ouvrage, dont le 1^{er} fascicule vient de paraître, fait suite à un livre du même auteur : *l'Impression des tissus de coton*, dont il est en quelque sorte le supplément mis à jour. Il sera complet en 4 ou 5 fascicules.

Ce qui frappe d'abord à la lecture, c'est la compétence très grande de l'auteur et la sûreté de ses informations : il est d'ailleurs, on le voit, en relation avec les grandes fabriques de matières colorantes, qui ont rivalisé entre elles pour lui permettre d'établir les cartes d'échantillons si nécessaires pour ces sortes d'ouvrages. Il en est de même pour les nombreux dessins hors texte relatifs aux appareils les plus récents employés en teinture et impression. Nous aurions désiré, à notre point de vue spécial de chimiste, trouver un peu plus de détails sur le mode de formation et la constitution des nouveaux colorants décrits; mais l'auteur a probablement jugé que cela ne rentrait pas dans le cadre de son ouvrage qui d'ailleurs aurait pris, de ce fait, des proportions beaucoup plus vastes.

Nous attirons plus spécialement l'attention du lecteur, pour ce 1^{er} fascicule, sur l'étude de l'application des couleurs directes sur coton et leur diazotation sur fibre donnant naissance à des couleurs très corsées et très solides. Nous rendrons compte du contenu des autres fascicules au fur et à mesure de leur apparition. V. AUGER.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 MAI 1899.

Présidence de M. HANRIOT, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

A ce propos M. le Secrétaire présente une lettre de M. Béchamp, relative à la mort de M. Friedel, dans laquelle il retrace la noblesse de son caractère et rappelle ce qu'il lui devait.

M. WYROUBOFF fera en son nom et en celui de M. Verneuil le samedi 17 juin, à 8 h. 1/2 très précises, dans la grande salle de la Société d'encouragement, 44, rue de Rennes, une conférence : *sur la chimie des terres rares*.

Est nommé membre résident :

M. BARILLÉ, pharmacien principal de l'armée, 140, rue du Faubourg-Poissonnière.

Sont nommés membres non résidents :

M. MURNA Y VALERDI (Augustin), pharmacien, 1, calle Gerona, à Madrid ;

M. MEUNIER (Louis), chef des travaux à la Faculté des sciences de l'Université de Lyon.

Est proposé pour être membre résident :

M. OUVIARD, sous-chef du laboratoire à la Faculté des sciences, présenté par MM. RIBAN et HANRIOT.

M. DELÉPINE a déposé un pli cacheté le 18 avril 1899.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Traité élémentaire de chimie organique, par MM. Berthelot et E. Jungfleisch, 4^e édition, tome 1. Paris, V^e Dunod, 1898, 1 vol. 2-8^e ;

Les Progrès récents dans la teinture et l'impression de tissus, par Antonio Santone. Paris, G. Carré et C. Naud, 1891, 1 vol. in-8°;

Traité élémentaire de mécanique chimique fondée sur la thermodynamique. — Tome 3. *Les mélanges homogènes; les dissolutions*, par P. Duhem. Paris, A. Hermann, 1898, 1 vol in-8°;

Encyclopédie chimique, de M. Fremy. — Table alphabétique des matières, par M. Chastaing. Paris, V° Dunod, 1899, 1 vol. in

New-York Agricultural Experiment Station Geneva. N. bulletin n° 146 à 149;

Petite encyclopédie pratique de chimie industrielle, de F. Bil
Conserves alimentaires (14° vol.); *Lait, corps gras* (13° v
Paris, G. Bernard, 1899, in-18.

M. GAUTIER communique ses recherches sur l'iode des eaux salées et des eaux potables et sur son origine.

Dans les eaux de mer l'iode n'existe jamais, à la surface, à l'état d'iodure. Il est tout entier à l'état organique, partie dans les algues microscopiques, partie dans une matière organique iodée, azo manganésifère et phosphorée. On trouve 2^m^{gr},5 environ d'iode par litre.

Dans les eaux douces l'iode est contenu aussi : partie dans les algues microscopiques, partie à l'état soluble, et dans ce cas il est surtout à l'état d'iodure. L'eau de Seine en contient par litre 0^m^{gr},005, l'eau de Marne 0^m^{gr},003.

L'iode de ces eaux provient principalement des roches, et surtout des roches phosphorées et ferrugineuses qu'elles traversent.

M. SABATIER fait connaître quelques-uns des résultats qu'il a obtenus, avec son collaborateur, M. Senderens, en faisant agir l'acétylène sur l'hydrogène en présence des métaux réduits. Le nickel réagit dès la température ordinaire, en donnant des carbures formés de mélanges gazeux et une certaine proportion de carbures formés de liquides. Ceux-ci, qui contiennent un peu de carbures éthyliques et aromatiques, ressemblent par leur composition à certains pétroles naturels. L'auteur pense que ces derniers ont dû être produits par des réactions de cette sorte, le fer, le cobalt, le cuivre se comportant d'une manière analogue mais seulement au voisinage de 100°.

Le cuivre réagit sur l'acétylène seul vers 180°. Le gaz se combine lentement beaucoup et est formé surtout de carbures éthyléniques; on obtient le foisonnement du métal, qui se diffuse bientôt en une

ière jaune brun, de plus en plus clair, très légère et volumineuse, qui brûle comme de l'amadou dont elle a l'aspect. C'est un hydrocarbure complexe, où se trouvent disséminées de faibles traces de cuivre. Il se forme aussi une certaine dose de carbures liquides verdâtres, en partie éthyléniques. L'auteur continue avec M. Senlerens à poursuivre l'étude de ces réactions.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 28 AVRIL 1899.

Présidence de M. LESBRE.

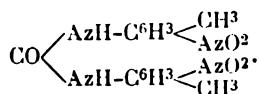
M. VITTENET a étudié la préparation et les propriétés des dinitro-itolylcarbamides. Ces corps ne sont que très imparfaitement étudiés. M. Vittenet a préparé ces urées nitrées par les deux procédés qui lui ont déjà permis d'obtenir les diphénylcarbamides substituées :

1° Il fait réagir les nitrotoluidines sur le phosgène en solution à 0/0 dans le toluène ;

2° Il fait réagir les mêmes bases sur le carbonate de phényle.

Cette seconde méthode donne, dans ce cas, de moins bons résultats que le phosgène, et les produits obtenus sont plus difficiles à purifier, car il se forme des goudrons. De plus, la nitrotoluidine où NO_2 et AzH_2 sont en position ortho l'un par rapport à l'autre, ne réagit pas sur le carbonate de phényle, fait déjà constaté à propos de l'orthonitraniline.

M. Vittenet décrit ensuite les propriétés de ces corps qui possèdent pour formule générale :



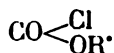
Leur différenciation résulte de la position relative des groupements AzH , AzO^2 et CH_3 dans le noyau. Les groupes nitrés ont été réduits par l'étain et l'acide chlorhydrique ou le zinc et l'acide étiquette et ces carbamides dinitrées ont ainsi engendré des dérivés amidés.

M. VITTENET est parvenu à isoler, comme dans le cas des méta-dinitrodiphénylcarbamides, deux carbamides isomères dérivées de la nitrotoluidine où AzO^2 et AzH^2 sont en méta l'un par rapport à l'autre.

M. VITTENET étudie les carbamides dérivées des nitroxyldines, homologues supérieurs des précédentes, afin de voir si cette isomérisation se poursuit dans toute la série des carbamides métadinitriques symétriques.

M. CAZENEUVE communique les résultats de ses travaux faits en collaboration avec M. MOREAU, sur la carbazide $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzH} \cdot \text{AzHC}^{\text{OH}} \\ \text{AzH} \cdot \text{AzHC}^{\text{OH}} \end{smallmatrix}$ et sur ses dérivés.

M. MOREL communique au nom de M. BARRAL et au sien des recherches sur la préparation des chlorocarbonates phénoliques :



Ces travaux paraîtront dans le *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 118. — Sur les chlorobromures de plomb; par M. V. THOMAS.

Dans des notes précédentes, j'ai montré que le chlorure de plomb était susceptible de donner avec l'iodure un sel mixte bien défini PbICl (1), et que le bromure traité dans des circonstances analogues, conduisait de même à la formation d'une substance bien homogène, cristallisée, correspondant à la formule $3\text{PbCl}^2 \cdot \text{PbBr}^2$ (2). L'attaque du composé chloroiodé par le peroxyde d'azote se fait avec la plus grande facilité et permet ainsi de démontrer facilement son existence chimique. L'application de cette méthode à l'étude du chlorobromure ne conduit à aucun résultat; le peroxyde d'azote n'est pas susceptible, en effet, de déplacer quantitativement le brome, même à température élevée.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 488; 1898.

(2) *Ibid.*, t. 19, p. 598; 1898.

romure et le chlorure de plomb cristallisent dans le même type et la formation de sels mixtes isomorphes renfermant des proportions variables de chlore et de brome peut être ici invoqué, pour lever quelque doute sur la personnalité chimique du composé PbCl_2 , PbBr_2 . Aussi, poursuivant mes recherches, j'ai repris avec beaucoup de soin la détermination des halogènes dans les sels déposés à des températures variables.

Cette détermination a été faite dans les produits déposés lors de la préparation de 3PbCl_2 , PbBr_2 de 10 en 10° depuis 60° jusque 30°. De plus, à l'aide de dissolutions titrées, j'ai pu suivre constamment la variation de la composition des dépôts entre des températures déterminées.

Voici le résultat des dosages quantitatifs :

déposées au-dessous de 60° :	Cl %.	Br %.
Entre 60 et 50°.....	17.82	13.42
— 50 et 40°.....	17.58	13.51
— 40 et 30°.....	17.90	13.29
— 30 et 20°.....	17.73	13.43

La théorie exigerait pour 3PbCl_2 , PbBr_2 : Cl, 17,79; Br, 13,37 0/0. En suivant la marche du phénomène entre deux températures voisines 50-40° par exemple, on prélève à chaque température égale une certaine quantité de substance déposée. Celle-ci est dissoute dans l'eau faiblement azotique. La solution est saturée d'azotate d'argent en quantité connue et plus que suffisante pour précipiter tous les halogènes. L'excès d'azotate d'argent est ensuite titré par le sulfocyanure. En suivant cette méthode qui est assez rapide, on peut constater que la quantité des halogènes contenus dans le précipité est la même à tout instant. Si le composé 3PbCl_2 , PbBr_2 , n'avait pas d'existence chimique définie, mais représentait seulement un mélange physique de chlorure et de bromure, la composition chimique de ce mélange devrait, dans un intervalle de température aussi grand, varier entre deux compositions limites : c'est la constance de la composition du produit obtenu qui me fait considérer ce chlorobromure comme un composé chimique défini.

J'ai pu obtenir un autre composé mixte de chlorure et de bromure de plomb en utilisant la faculté que possède le brome de déplacer le chlore de la plupart de ses combinaisons métalliques. C'est ainsi qu'en traitant le chloroiodure de plomb PbI_2 , étudié précédemment par un courant de brome, celui-ci se substitue à l'iode en formant le chlorobromure PbBrCl . Cette substitution s'effectue

du reste à température peu élevée et le chlorobromure ainsi obtenu conserve la forme du chloriodure qui a servi à sa préparation. Chauffé à température peu élevée, il fond en un liquide faiblement coloré en jaune et qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline.

Les résultats de synthèse et d'analyse sont les suivants :

1° *Synthèse* $\text{PbCl} + \text{Br} = \text{PbBrCl} + \text{I}$.

	Trouvé.	Calculé.
Perte de poids.....	12.9	12.7
Iode dégagé.....	34.01	34.46

2° *Dosage du plomb et des halogènes dans PbBrCl*.

	Trouvé.	Calculé.
Pb.....	63.97	64.07
Br.....	25.23	24.88
Cl.....	10.92	11.05

Les propriétés de ce chlorobromure sont du reste les mêmes que celles du composé précédemment décrit.

Il paraît inattaquable à la lumière; l'eau le dissout avec décomposition. Les acides chlorhydrique et bromhydrique agissent de même en donnant le sel haloïde correspondant. L'acide azotique pur ou chargé de vapeurs nitreuses l'attaque aussi très rapidement.

L'acide acétique cristallisable ne le dissout pas, l'alcool à 95° ne le dissout qu'en très faibles quantités, même à l'ébullition, et le chloroforme n'exerce sur lui aucune action.

Traité par l'acide iodhydrique fumant, il donne de l'iodure de plomb; après un temps suffisant la transformation est totale.

Dans une prochaine note, j'étudierai les combinaisons doubles de bromure et d'iodure de plomb.

(Travail fait au laboratoire de chimie appliquée de l'Université de Paris.)

N° 119. — Phénomènes lumineux produits par l'action de certains sels ammoniacaux sur l'azotite de potassium en fusion; par M. D. TOMMASI.

On sait, depuis longtemps, que si l'on chauffe une solution contenant de l'azotite de potassium et du chlorure d'ammonium, on obtient, comme produits de la réaction, du chlorure de potassium, de l'eau et de l'azote. Mais il n'en est plus de même lorsqu'on chauffe un mélange d'azotite de potassium et de chlorure d'ammonium, tous les deux à l'état solide.

Tet, dans ce cas, les produits de la réaction entre ces deux sont très complexes et leur nature varie, suivant la composition du mélange et la température à laquelle on opère. Pour le moment je laisserai de côté l'étude de ces divers produits, me contentant à décrire seulement dans cette note les phénomènes que j'ai observés en faisant agir certains sels ammoniacaux sur de l'azotite de potassium en fusion.

On projette, par exemple, sur de l'azotite de potassium en fusion, un cristal de chlorure d'ammonium, on voit celui-ci tourner sur sa face de l'azotite sous la forme d'un petit globule brillant, devient incandescent puis s'enflamme et disparaît avec une vive étonation, comme le ferait un fragment de potassium au contact de l'eau.

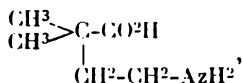
En faisant réagir le sulfate d'ammonium sur de l'azotite de potassium en fusion, le phénomène lumineux est bien plus intense, et même cette réaction donne naissance à des projections, elle peut devenir dangereuse si l'on opérait sur un cristal un peu épais de sulfate d'ammonium.

En mettant du sulfate d'ammonium au contact de l'azotite de potassium en fusion, on produit un phénomène lumineux des plus remarquables.

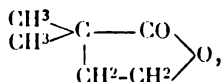
Si l'azotate est employé à l'état de poudre cristalline, on observe l'apparition de points phosphorescents; mais si au contraire l'on met un petit cristal d'azotate il se forme immédiatement à la surface de l'azotite de potassium en fusion, un globule incandescent entouré d'un anneau phosphorescent animé d'un mouvement de rotation très rapide et qui au bout de quelques secondes éclate en produisant une flamme violacée.

— Recherches sur la synthèse de l'acide α -diméthylglutarique; par M. E. E. BLAISE.

La nitrilation des amino-acides fournit en général des acides nitrés; je pouvais donc espérer qu'appliquée à un acide γ -aminé, cette méthode conduirait à une olide. L'acide γ -amino- α -diméthylglutarique



peut ainsi donner l'olide

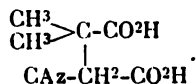


qui, traitée par le cyanure de potassium à 280°, aurait fourni le nitrile acide correspondant à l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique.

Je suis arrivé à préparer l'amino-acide par réduction de l'acide β -cyano- $\alpha\alpha$ -diméthylpropionique, mais la diazotation de ce composé ne m'a pas fourni les résultats que j'en attendais. Je n'ai pas réussi, en effet, à isoler l'olide qui devrait se former dans cette réaction.

Recherches sur l'acide β -cyano- $\alpha\alpha$ -diméthylpropionique.

Le premier terme pour arriver à l'acide β -cyano- $\alpha\alpha$ -diméthylpropionique est évidemment l'acide cyano-diméthylsuccinique



Acide instable qui, par perte d'acide carbonique, doit fournir l'acide cherché.

Acide cyanodiméthylsuccinique.

L'éther diéthylique de cet acide a été déjà obtenu par M. Barthe (1) en faisant réagir l'éther bromo-isobutyrique sur le cyanacétate d'éthyle sodé. C'est également cette réaction que j'ai utilisée, en mettant à profit les remarques que j'avais faites sur la préparation de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique.

D'ailleurs, le cyanacétate d'éthyle sodé étant très peu soluble dans l'alcool est, par là même, beaucoup moins dissocié par ce solvant que l'éther malonique sodé, et je n'ai pas trouvé, dans les produits de la réaction, de composé qui correspondit à un dérivé glutarique.

Les meilleurs rendements ont été obtenus de la manière suivante :

On dissout rapidement 24 gr. de sodium dans 250 gr. d'alcool absolu et, à la liqueur chaude, on ajoute 113 gr. de cyanacétate d'éthyle. Il se forme un abondant précipité pulvérulent du dérivé sodé. On verse alors dans le ballon 210 gr. d'éther bromo-isobutyrique et on chauffe au bain-marie bouillant, à reflux. On constate au bout d'un certain temps que la masse se colore en rose, puis la teinte s'accroît de plus en plus et passe au rouge borieux extrêmement intense. La réaction est d'ailleurs lente ; elle exige vingt-quatre heures de chauffage pour être complète.

(1) *Comptes rendus*, t. 118, p. 1288.

au bout de ce temps, on distille l'alcool, jusqu'à la dernière goute, au bain-marie, dans le vide et on ajoute au résidu la quantité d'eau strictement nécessaire pour dissoudre le bromure de sodium. L'éther se sépare très bien; on le décante, on lui ajoute un égal volume d'éther ordinaire et on lave trois fois à la solution éthérée. Finalement, on sèche sur le sulfate de calcium anhydre, essore, distille l'éther au bain-marie et soumet le résidu à la distillation dans le vide.

On recueille d'abord une petite quantité d'éther bromo-isobutyrique, puis le thermomètre monte rapidement et la pression du liquide passe à 177-180° sous 51 mm., constituant l'éther cyanodiméthylsuccinique pur. On en obtient 110 à 115 gr., environ 50 0/0 du rendement théorique, en employant les quantités indiquées.

L'éther cyanodiméthylsuccinique est un liquide incolore, à odeur fortement alliagée, bouillant à 179° sous 50 mm. (Substance, 1863; CO_2 , 0°, 3980; H_2O , 0°, 1271 — soit, en centièmes : 8.26; H, 7.57 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{17}\text{AzO}_4$: C, 58.14; H, 7.48). Pour obtenir l'acide cyano-diméthylsuccinique, il faut saponifier l'éther dans des conditions qui ne permettent pas l'hydratation à fonction nitrile. J'y suis arrivé de la manière suivante :

On introduit dans un matras 90 gr. d'éther cyané et 150 gr. d'alcool absolu. D'autre part, on dissout 18 gr. de sodium dans 50 gr. d'alcool absolu et la solution ainsi obtenue est ajoutée à la liqueur, après refroidissement. On additionne enfin le mélange de 15 gr. d'eau, qu'on ajoute goutte à goutte, en agitant continuellement. On laisse en repos pendant deux jours, puis on ajoute encore 5 gr. d'eau et l'on abandonne le mélange à lui-même pendant huit jours.

On voit se former lentement un précipité blanc et, au bout du temps indiqué, on constate que la liqueur possède une réaction acide. On essore le précipité aussi rapidement que possible, car il est très hygrométrique, et on le lave avec une petite quantité d'alcool absolu. On le dissout alors dans l'eau, on acidifie à l'acide chlorhydrique, par addition d'acide sulfurique étendu, et épuise à trois fois à l'éther. Les liqueurs éthérées sont réunies, séchées sur le sulfate de sodium anhydre et l'éther est distillé au bain-marie, dans le vide, à la plus basse température possible. Le résidu constitue une masse pâteuse pesant 55 gr. Le rendement est donc 82 0/0 du rendement théorique.

Au bout d'un temps variable, l'acide obtenu se prend en une masse de sphérocristaux analogues à l'inuline.

L'acide cyanodiméthylsuccinique est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; mais il m'a été impossible de trouver un dissolvant où je puisse le faire cristalliser; cela tient à ce que cet acide est instable et perd très aisément de l'acide carbonique, même à basse température, surtout lorsqu'il est en solution. De même, lorsqu'on cherche à le faire cristalliser, soit par précipitation au moyen de l'éther de pétrole où il est presque insoluble, soit par refroidissement de ses solutions préparées à la température ordinaire, il se dépose toujours sous forme d'huile et ne cristallise qu'à la longue.

L'acide cyanodiméthylsuccinique, chauffé en tube capillaire, se décompose brusquement vers 123° .

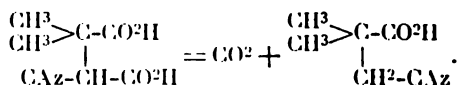
Un échantillon, pulvérisé et séché sur l'acide sulfurique, dans le vide, a donné à l'analyse les résultats suivants : Substance, $0^{\text{gr}}, 2351$; CO_2 , $0^{\text{gr}}, 4302$; H_2O , $0^{\text{gr}}, 1161$ — soit, en centièmes : C, 49.90; H, 5.48 — calculé pour $\text{C}_7\text{H}_9\text{AzO}_4$: C, 49.12; H, 5.26.

Le résultat assez médiocre de cette analyse tient évidemment à l'impossibilité dans laquelle on se trouve de purifier le produit.

Sel de sodium. — Ce sel s'obtient en neutralisant au moyen de l'éthylate de sodium une solution de l'acide dans l'alcool absolu. Il se précipite sous la forme d'une poudre cristalline blanche. Il est très soluble dans l'eau et extrêmement hygroscopique. Il donne à l'analyse les résultats suivants : Substance, $0^{\text{gr}}, 4112$; SO^{Na} , $0^{\text{gr}}, 2710$ — soit, en centièmes : Na, 21.34 — calculé pour $\text{C}_7\text{H}_7\text{AzO}_4$: Na, 21.39.

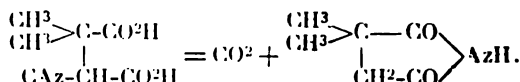
Acide β -cyano- $\alpha\alpha$ -diméthylpropionique.

On doit obtenir l'acide cyano- $\alpha\alpha$ -diméthylpropionique par action de la chaleur sur l'acide cyanodiméthylsuccinique



En réalité, la réaction n'est pas aussi simple; elle se complique d'une transposition moléculaire qu'il m'a été impossible d'éviter complètement, quel qu'ait été le procédé employé pour provoquer la décomposition.

La transposition qui s'effectue donne naissance à la diméthylsuccinimide



l'acide cyanodiméthylsuccinique a été placé dans un ballon monté d'un long tube de verre; on a chauffé au bain d'huile, à -180° , jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus d'anhydride carboné. Au cours de cette opération, on voit se sublimer à l'intérieur du tube de verre de longues aiguilles cristallines. Le résidu renferme le ballon distille, d'autre part, sans décomposition pression ordinaire. On obtient ainsi une huile, bouillant à 260° , qui se prend presque immédiatement en une masse alline qu'on purifie par cristallisation dans le benzène. Ce s donne à l'analyse les résultats suivants : Substance, $0^{\text{gr}}, 2834$; , $0^{\text{gr}}, 5907$; H^2O , $0^{\text{gr}}, 1834$ — soit, en centièmes : C, 56.83; .19 — calculé pour $\text{C}^8\text{H}^8\text{AzO}^2$: C, 56.69; H, 7.08.

es chiffres concordent avec ceux qu'exige l'acide cyanodiméthylpropionique. Cependant, le corps obtenu est un isomère de ce nier; il fond à 106° et se dissout facilement dans le chloroforme ans le benzène. Il est identique à la diméthylsuccinimide, ainsi je l'ai vérifié par comparaison directe des deux corps.

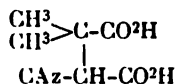
était vraisemblable que cette transposition moléculaire était à l'action de la chaleur sur l'acide cyanodiméthylpropionique ord foriné. J'ai donc cherché à effectuer la décomposition à la basse température possible.

n sait que les solvants basiques facilitent la décomposition des es maloniques. Je me suis adressé à la base tertiaire bouille plus bas et facile à se procurer : la pyridine, qui bout à 115° . inq grammes d'acide cyanodiméthylsuccinique ont été chauffés bullition, à reflux, avec 15 gr. de pyridine. L'appareil était osé de telle sorte qu'on put recueillir le gaz qui se dégageait uger ainsi de la marche de la décomposition. Au bout d'un rt d'heure, celle-ci était sensiblement complète, le volume du recueilli étant de 655 cc., alors que la théorie exige 690 cc. produit de la réaction fut alors versé dans l'eau et la liqueur, iflée par l'acide sulfurique étendu, fut épuisée à l'éther. La tion éthérée, séchée sur le sulfate de soude anhydre, puis dis-e au bain-marie, dans le vide, abandonne un produit huileux irement jaune.

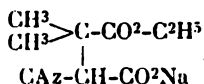
ette méthode, bien qu'évitant en grande partie la transforma-de l'acide cyané en imide, est cependant encore insuffisante. cours de la décomposition, on voit, en effet, une petite quantité ide sublimée dans le réfrigérant et, dans le produit obtenu, ndonné à lui-même, on voit également se former des cristaux diméthylsuccinimide, ainsi que des mamelons blancs d'acide nodiméthylsuccinique non décomposé.

Tout procédé de purification étant à peu près impossible, j'ai cherché à obtenir directement, non plus l'acide cyanodiméthylpropionique, mais son éther éthylique.

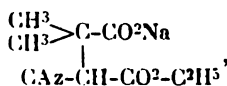
Les deux carboxyles que renferme l'acide cyanodiméthylsuccinique



ne possèdent pas la même acidité, celui qui est fixé sur l'atome de carbone tertiaire devant être moins énergique que l'autre. Comme on sait, d'autre part, que la facilité avec laquelle s'effectuent la saponification et l'éthérification est fonction de l'acidité du carboxyle, il devait être possible, par une saponification ménagée, d'hydrater la fonction éther du carboxyle le plus énergique et de celui-là seul. L'expérience a vérifié ces prévisions, et l'on obtient ainsi un cyanodiméthylsuccinate d'éthyle et de sodium qui possède la constitution suivante :

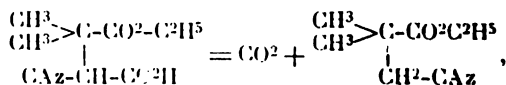


On pourrait encore lui attribuer une autre constitution :



mais celle-ci est nécessairement inexacte, car l'acide qui correspond au sel de sodium est instable; il perd de l'acide carbonique et, par suite, sa fonction carboxylique est en 3 par rapport au groupe CAz.

On a donc la réaction suivante :



et l'on obtient l'éther cyanodiméthylpropionique, beaucoup plus stable que l'acide correspondant et ne se prêtant plus à la même transposition moléculaire.

La saponification fractionnée de l'éther cyanodiméthylsuccinique a été effectuée de la manière suivante :

On place dans un matras 50 gr. d'éther cyané et on y ajoute 200 gr. d'alcool absolu. D'autre part, on dissout 5 gr. de sodium

100 gr. d'alcool absolu et on ajoute à la solution d'éthylate de sodium 4 gr. d'eau. Les deux solutions sont refroidies dans la glace, puis la seconde est versée goutte à goutte dans la première, au moyen d'un entonnoir à brome. Cette addition doit être effectuée très lentement, dans l'espace de 2 heures environ, en ayant soin d'agiter la solution éthérée de manière à obtenir un liquide toujours homogène. Lorsqu'on a versé la totalité de la solution saline, le mélange est abandonné à lui-même pendant trois jours, à température ambiante. Si la liqueur est encore très légèrement alcaline, on fait disparaître cette alcalinité en chauffant au bain-marie vers 50 à 60°.

Au cours de la saponification, on constate la formation d'un léger précipité; celui-ci est constitué par du diméthylsuccinate disodique provenant de la saponification complète d'une partie de l'éther anisé. On le sépare par filtration et on distille à sec, dans le ballon, la liqueur claire. On obtient ainsi un résidu pâteux, constitué par le cyanodiméthylsuccinate d'éthyle et de sodium. On le dissout dans l'eau, et on épuise la solution à l'éther, pour éliminer l'éther anisé qui n'a pas été saponifié. La liqueur aqueuse est alors acidifiée à l'hélianthine, par addition d'acide sulfurique étendu, et filtrée deux fois par son volume d'éther. On sèche la solution éthérée sur le sulfate de sodium anhydre et on distille l'éther, après filtration. Le résidu huileux qu'on obtient ainsi constitue le monoéther cyanodiméthylsuccinique. Ce corps n'est pas parfaitement pur, comme le montre l'analyse : Substance, 0^{gr},3012; O², 0^{gr},5963; H²O, 0^{gr},1779 — soit, en centièmes : C, 53.99; H, 6.56 — calculé pour C⁹H¹³AzO⁴ : C, 54.27; H, 6.53.

Il renferme en effet une petite quantité d'acide cyanodiméthylsuccinique dont la présence tient à ce que le sel disodique de cet acide n'est pas complètement insoluble dans l'alcool absolu. L'acide éther ne peut d'ailleurs être purifié par aucun moyen et a été décomposé directement.

Pour cela, on le place dans un ballon surmonté d'un tube long et mince et on chauffe au bain d'huile, à 170°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'anhydride carbonique. Le résidu obtenu est distillé à feu nu, à la pression atmosphérique.

On recueille la portion 217-220° qui est constituée par de l'éther cyanodiméthylpropionique pur et qui pèse 18 gr., en parlant des quantités que j'ai indiquées. Il reste une portion supérieure abondante et le thermomètre s'élève peu à peu jusqu'à 250-260°, température à laquelle distille de la diméthylsuccinimide pure. La présence de ce composé s'explique par celle de l'acide cyano-

diméthylsuccinique dans l'acide éther qui a été soumis à la décomposition par la chaleur.

Le cyanodiméthylpropionate d'éthyle lui-même renferme une trace d'imide, ce qui tient à la facilité avec laquelle ce composé se sublime; on voit, en effet, au bout de plusieurs mois, se déposer dans l'éther quelques cristaux d'imide.

L'éther cyanodiméthylpropionique est un liquide incolore, à odeur particulière, bouillant à 217-218° sous 755 mm. Son analyse a donné les résultats suivants : Substance, 0^{gr},2252 ; CO₂, 0^{gr},5 H₂O, 0^{gr},1724 — soit, en centièmes : C, 61.49 ; H, 8.50 — ce qui pour C⁸H¹³AzO² : C, 61.43 ; H, 8.38.

Dosage d'azote. — Substance, 0^{gr},3002 ; volume d'azote, 25 cc à température, 11° ; pression, 762 mm. — soit, en centièmes : Az, 9.16 ; calculé : Az, 9.03.

N° 121. — Réduction de l'éther cyanodiméthylpropionique par M. E. E. BLAISE

La réduction des fonctions nitriles est une opération très délicate. Les divers réducteurs employés en liqueur acide ne m'ont conduit à aucun résultat, dans quelque condition que j'aie opéré. J'ai eu alors recours à la réduction au moyen du sodium et de l'alcool absolu, et mes premières recherches dans ce sens ont été également infructueuses.

Je ne m'en étonnai d'ailleurs pas lorsque je constatai les divergences d'opinions qui existent entre les auteurs à ce sujet. Ainsi que Ladenburg (1), l'auteur de la méthode, prétend avoir obtenu la pentaméthylène-diamine avec un rendement de 80% en réduisant le cyanure de triméthylène, tandis que Lellmann (2) en appliquant la méthode au cyanure d'éthylène, ne put reconnaître l'odeur la présence de la tétraméthylène-diamine dans le produit de la réaction.

Les recherches que j'ai faites depuis pour éclaircir cette question m'ont prouvé que ces divergences tiennent exclusivement au mode opératoire employé. La réduction des nitriles par l'alcool absolu et le sodium est en effet une réaction qui, pour conduire à un résultat, doit être effectuée le plus brutalement possible. Si l'on ajoute peu à peu le sodium dans la solution alcoolique, en attendant que chaque fragment de métal ait disparu avant d'en ajouter un autre, on n'obtient pas de dérivé aminé.

(1) *Ber. d. ch. G.*, t. 18, p. 2357 ; t. 19, p. 780.

(2) LELLMANN et WÜRTNER, *Lieb. Ann.*, t. 228, p. 229.

Dans le cas particulier que j'ai étudié, j'ai obtenu les meilleurs résultats en opérant de la manière suivante :

Dans un ballon de 3 litres, à long col, surmonté d'un tube long mince, de fort diamètre, on introduit 15 gr. d'éther cyanodiméthylpropionique et 1000 gr. d'alcool absolu. Le ballon est chauffé au bain-marie jusqu'à ce que le liquide entre en ébullition. On éteint le feu, en laissant le ballon sur le bain-marie, et on y introduit plus rapidement possible 100 gr. de sodium coupé en fragments de la grosseur d'un pois. Le métal est ajouté en soulevant le tube réfrigérant qu'on replace aussitôt, par fractions de 8 à 10 gr. environ, et on attend que la fraction précédente soit complètement dissoute avant d'en ajouter une nouvelle.

Pendant toute la durée de la réaction, le liquide bout violemment, l'alcool s'évapore abondamment. Vers la fin, le sodium entre en réaction, et il faut alors chauffer au bain-marie pour en hâter la dissolution. Quand celle-ci est complète, on ajoute de l'eau à la solution résultante, en quantité suffisante pour obtenir une solution complète d'une liqueur homogène; puis on chauffe au bain-marie bouillant pendant longtemps qu'il se dégage de l'ammoniaque. Cette opération a pour but d'hydrater la portion du nitrile qui a échappé à la réduction. L'hydratation est terminée au bout de 4 à 5 heures environ; on neutralise alors avec précaution à l'aide d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, et on évapore à sec au bain-marie, après avoir distillé l'alcool.

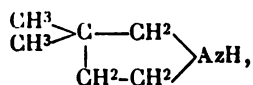
La poudre obtenue est introduite dans un matras avec une quantité d'alcool absolu suffisante pour la recouvrir, puis le mélange est traité à froid d'acide chlorhydrique gazeux. On transforme ainsi le mélange d'acide diméthylsuccinique et d'acide aminodiméthylpyrique, respectivement en éther diméthylsuccinique et chlorhydrate d'aminodiméthylbutyrate d'éthyle.

L'éthérification est complète au bout de 24 heures. On essaie de séparer le chlorure alcalin et la solution alcoolique obtenue évaporée à sec dans le vide.

On obtient ainsi un mélange pâteux d'éther diméthylsuccinique et chlorhydrate d'amino-éther. Ces deux corps sont séparés aisément au moyen de l'éther, qui ne dissout que le diméthylsuccinate d'éthyle. La portion insoluble est abandonnée sur l'acide sulfurique, dans le vide. Elle ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline qu'on essore. Le composé obtenu est purifié par dissolution dans une petite quantité d'alcool absolu et précipitation au moyen d'éther anhydre. Il se produit ainsi un précipité d'aiguilles, contenant le chlorhydrate de l'aminodiméthylbutyrate d'éthyle. Le

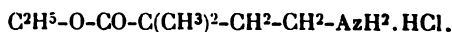
poids qu'on en obtient est de 6 gr. environ, soit un rendement de 31 0/0 du rendement théorique.

Au cours de la réduction, on constate en outre la formation d'un corps basique à odeur de pipéridine. Ce corps, que je n'ai pas pu isoler, tant il se forme en petite quantité, est très probablement la diméthylpyrrolidine suivante :



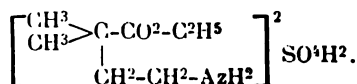
résultant de la réduction de la diméthylsuccinimide qui, ainsi que je l'ai dit, existe toujours à l'état de traces dans l'éther cyanodiméthylpropionique.

Chlorhydrate de l'aminodiméthylbutyrate d'éthyle



Ce corps cristallise en aiguilles blanches fusibles à 112°. Il est extrêmement soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. Obtenu directement, comme je l'ai indiqué, il n'est pas parfaitement pur; il renferme toujours une trace de chlorure alcalin qu'on élimine par reprises successives au moyen de très faibles quantités d'alcool absolu, filtration et précipitation par l'éther, ou mieux, par transformation en sulfate qu'on traite ensuite par le chlorure de baryum. Le produit obtenu par cette dernière méthode a fourni à l'analyse les résultats suivants : Substance, 0^{gr}, 2112; AgCl, 0^{gr}, 1538 — soit, en centièmes : Cl, 18.01 — calculé pour C⁸H¹⁸O²ClAz : Cl., 18.15.

Sulfate d'aminodiméthylbutyrate d'éthyle

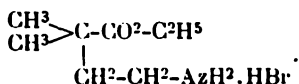


Ce corps a été préparé à partir du chlorhydrate. On dissout celui-ci dans l'alcool absolu, et on ajoute à la solution un excès de sulfate d'argent. On chauffe doucement au bain-marie pour compléter la réaction, puis on filtre. La liqueur renferme toujours un peu d'argent qu'on est obligé d'éliminer au moyen de l'hydrogène sulfuré; on chauffe doucement, pour rassembler le précipité et on filtre à nouveau. Enfin, on ajoute au liquide obtenu 10 à 15 volumes d'éther. Au bout de peu de temps, on voit se former de grandes lamelles cristallines très minces et très fragiles, qui remplissent tout le liquide. On essore alors, et on lave avec un peu d'éther.

corps ainsi obtenu renferme un peu d'alcool et fond dès qu'on chauffe. Abandonné à l'air, il se dessèche rapidement en perdant l'insolubilité ; la dessiccation est terminée à l'étuve.

Le sel est très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Il fond à 145° en dégageant des bulles gazeuses et donne à l'analyse les résultats suivants : Substance, 0^{gr},2112 ; SO⁴Ba, 1179 — soit, en centièmes : SO⁴H², 23.47 — calculé pour H³⁴Az²O⁴.SO⁴H² : SO⁴H², 23.55.

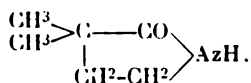
Bromhydrate d'aminodiméthylbutyrate d'éthyle



Le sel s'obtient en traitant le sulfate correspondant par le bromure baryum, en solution aqueuse. On filtre pour séparer le sulfate baryum, et on évapore dans le vide, sur l'acide sulfurique. Le résidu est repris par le moins possible d'alcool absolu, filtré et précipité par l'éther.

Le sel cristallise en beaux prismes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Il fond à 141° et donne à l'analyse les résultats suivants : Substance, 0^{gr},2146 ; AgBr, 1690 — soit, en centièmes : HBr, 33.92 — calculé pour H¹⁷AzO².HBr : HBr, 33.75.

ββ-Diméthyl-α-pyrrolidone



Quand on cherche à préparer l'acide γ-aminodiméthylbutyrique à partir du chlorhydrate de son éther éthylique, on ne réussit pas à isoler cet acide. En réalité, on obtient l'anhydride correspondant, ββ-diméthyl-α-pyrrolidone.

On dissout le chlorhydrate de l'amino-éther dans une petite quantité d'eau, puis on y ajoute un excès d'eau de baryte et on chauffe au bain-marie bouillant pendant 1 heure, afin de saponifier la fonction éther. On précipite la baryte par un léger excès d'acide sulfurique. Ensuite, sans filtrer, on additionne la liqueur d'un excès de sulfate d'argent pour précipiter l'acide chlorhydrique. On filtre et on précipite l'argent entré en solution par un courant d'hydrogène sulfuré ; on filtre à nouveau et, dans la liqueur, on ajoute goutte à goutte de l'eau de baryte jusqu'à réaction à peine alcaline à la phthaléine. On

filtre jusqu'à ce que le liquide soit parfaitement limpide, puis évapore au bain-marie, presque à sec.

Le résidu, placé dans un dessiccateur, se recouvre bientôt de lamelles écailleuses qui empêchent toute évaporation ultérieure. On est donc obligé, pour favoriser celle-ci, de remuer très fréquemment la masse au moyen d'un agitateur. Avant que la dessiccation soit tout à fait complète, on place les cristaux sur une plaque en porcelaine poreuse qui absorbe l'eau mère très légèrement colorée en jaune. Enfin, on purifie en reprenant par le benzène et évaporant ce solvant.

La diméthylpyrrolidone constitue des lamelles blanches, nacrées. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et le benzène, fond nettement à 65-67° et donne à l'analyse les résultats suivants : Substance, 0^{gr},2753 ; CO₂, 0^{gr},6422 ; H₂O, 0^{gr},2460. — *Dosage d'azote* : Substance, 0^{gr},2543 ; volume d'azote, 26 cc. ; température, 12° ; pression, 750 mm. — soit, en centièmes : C, 63.61 ; H, 9.92 ; Az, 11.97 — calculé pour C₆H₁₁AzO : C, 63.71 ; H, 9.73 ; Az, 12.38.

J'ai cherché, en variant de différentes manières les conditions de l'expérience, à transformer soit la pyrrolidone, soit l'éther de l'acide correspondant en diméthylbutanolide, mais sans y parvenir. J'ai bien obtenu, en réalité, des traces d'un corps neutre, à odeur lactonique, en diazotant le chlorhydrate de l'acide-éther, mais je ne suis pas parvenu, même en opérant sur de grandes quantités de matières, à isoler une quantité appréciable d'une substance pure.

N° 122. — Isomérisation cyclique de l'acétylméthylhepténone : par M. Georges LESER.

J'ai récemment décrit dans une courte note (1) un acide isomérique de l'acide menthoxylique : l'état actuel de mes recherches me permet de signaler de nouveaux résultats, qui feront du reste l'objet d'une publication plus détaillée et plus complète.

Acétyl-gem. diméthylcyclohexanone (2). — On dissout 100 gr d'acétylméthylhepténone dans 600 gr. d'acide sulfurique à 80 p. 100. après 2 heures de contact à froid on étend d'eau, épuise à l'éther et rectifie au vide en recueillant ce qui passe de 110 à 125°.

1) *Comptes rendus*, t. 128, p. 734.

(2) Le préfixe *gem* (gemelli) a été proposé par Ad. von Baeyer pour indiquer que les deux radicaux de substitution sont soudés au même carbone.

(3) Il se produit certainement autre chose que la dicétone, et j'espère pouvoir prochainement décrire une monocétone cyclique qui proviendrait de la destruction de l'acétylméthylhepténone.

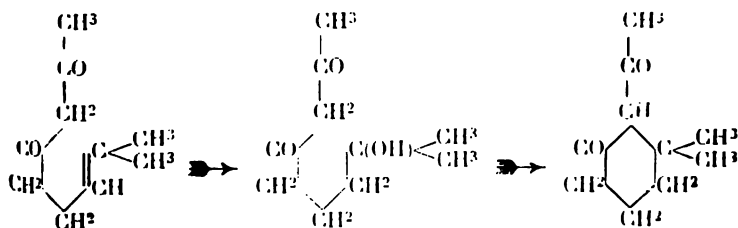
ous 12 mm. Cette partie est agitée pendant longtemps avec volumes de bisulfite de sodium concentré. Au bout de 24 heures on essore les cristaux déposés, on les lave à l'éther, pas à l'alcool ni dissout la combinaison, et on les décompose par le carbonate de potasse qui met en liberté une huile d'odeur pénétrante mais peu agréable bouillant à 110-111° sous 12 mm. Trouvé : C, 71,50; H, 9,74 — calculé pour $C^{10}H^{16}O^2$: C, 71,53; H, 9,53.

Le corps ainsi obtenu est isomérique avec l'acétylméthylheptanone. Il ne se combine pas à l'acétate de cuivre, ne se dissout pas dans les alcalis, mais sa solution alcoolique est colorée en rouge-violet intense par le perchlorure de fer. La réaction caractéristique de cette dicétone c'est l'action qu'ont sur elle les alcalis :

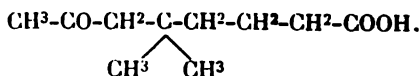
potasse alcoolique la transforme intégralement en un acide β-ionique, tandis que la potasse aqueuse la saponifie; au contact de ce dernier réactif il se produit en effet un échauffement progressif pendant qu'on constate l'odeur particulière aux cyclanones. Si l'on vient à chauffer, la saponification bien connue des dicétones acycliques se produit avec séparation d'acide acétique et formation de *gem.* diméthylcyclohexanone-3, identique à celle que l'on obtiens, comme on le verra plus loin, par la distillation du sel de calcium de l'acide *gem.* diméthylpinélique normal.

L'absence de sel de cuivre, l'insolubilité dans les alcalis à froid : la réaction avec les alcalis aqueux à chaud me conduit à rejeter l'hypothèse d'une β dicétone pentagonale analogue à celles que d. von Baeyer (1) a obtenues au départ de la menthone et de la trahydrocarvone.

Il ne reste plus alors qu'à admettre, ce qui est à la fois plus logique et plus conforme à ce que l'expérience nous apprend, que la hydratation de la double liaison de l'acétylméthylhepténone se fait avec formation d'un alcool tertiaire et que la nouvelle dicétone prend naissance suivant les schémas :



La potasse alcoolique ouvre cette dicétone pour donner l'acide cétonique :



L'oxydation hypobromique de cet acide cétonique devra nous fournir l'acide *gem.* diméthylpimélique normal identique à celui que Ad. von Baeyer (1) obtient par la même oxydation de l'acide cétonique dérivé de la tétrahydroeucarvone.

L'expérience a pleinement confirmé ces prévisions.

Semicarbazone de la dicétone. — Je l'ai préparée en même temps que le dérivé de la dicétone isomère acyclique, afin de pouvoir faire la comparaison.

La semicarbazone de l'acétylméthylhepténone fond à 88-89° et répond à la composition $\text{C}^{11}\text{H}^{17}\text{Az}^3\text{O}$. Trouvé : C, 63,58; H, 8,41; Az, 20,7 — calculé : C, 63,76; H, 8,21; Az, 20,3.

Celle de la dicétone cyclique fond à 168° et a pour formule $\text{C}^{11}\text{H}^{15}\text{Az}^3\text{O}^2$. Trouvé : C, 58,90; H, 8,48; Az, 19,01 — calculé : C, 58,66; H, 8,44; Az, 18,75.

Le dérivé acyclique donne donc un anhydride de semicarbazone analogue à celui que Bouveault (2) a décrit pour l'acétylacétone. L'isomère cyclique, au contraire, fournit une véritable monosemicarbazone.

Action des alcalis sur la dicétone. — La potasse aqueuse scinde l'acétyl-diméthylcyclohexanone, ainsi que je l'ai dit, en acide acétique et en *gem.* diméthylcyclohexanone bouillant à 173-174° dont la semicarbazone fond à 198° : ce sont les mêmes constantes que celles du produit qui sera décrit plus loin.

La potasse alcoolique la transforme en un acide cétonique bouillant à 190-191° sous 20 mm. que j'ai déjà décrit. L'oxime de cet acide fond après trois cristallisations dans l'alcool aqueux à 101-101°,5. J'avais indiqué précédemment 98°,5.

Sa semicarbazone fond à 161° et répond à la composition $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{Az}^3\text{O}^3$. Trouvé : C, 54,25; H, 8,77 — calculé : C, 54,32; H, 8,64.

Acide gem. diméthyl pimélique normal. — 18 gr. d'acide cétonique sont introduits dans un mélange de 48 gr. de brome. 500 gr. de glace, 500 gr. d'eau, décoloré au préalable par l'addition ménagée de soude. Il se dépose aussitôt du bromoforme, et

(1) *Berichte*, t. 31, p. 2073.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 77.

Après traitement au bisulfite pour détruire l'excès d'hypobromite, distillation et extractions répétées à l'éther, j'obtiens 14 gr. d'un acide qui, dissous dans le benzène bouillant, se dépose en prismes allongés fusibles à 104°. Trouvé : C, 57,32; H, 8,63 — calculé : C, 57,45; H, 8,51.

L'acide a donc pour composition $C^9H^{16}O^4$.

La distillation de cet acide avec de la chaux sodée fournit abondamment une cétone cyclique qui régénérée de sa combinaison sulfurée bout à 173-174°. Trouvé : C, 76,12; H, 11,41 — calculé pour $C^9H^{14}O$: C, 76,15; H, 11,25.

La semicarbazone de cette cétone fond à 198°, mais se ramollit déjà vers 195°. Elle a pour composition $C^9H^{17}Az^3O$. Trouvé : C, 59,00; H, 9,52; Az, 22,89 — calculé : C, 59,01; H, 9,29; Az, 22,95.

La cyclanone ainsi obtenue est absolument identique, comme on le voit, à celle que j'ai préparée par l'action de la potasse aqueuse sur la dicétone cyclique.

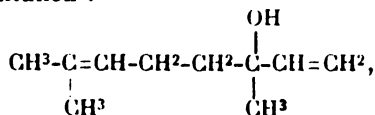
En terminant je rapproche les résultats que je viens de donner de ceux que Ad. von Baeyer a obtenus au départ de la tétrahydro- α -carvone : les deux acides cétoniques ne diffèrent que par la place occupée par le groupement $C \begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix}$:

Tétrahydro-eucarvone.	Acétyl-gem-diméthylcyclohexanone.
Acide oximidé.	Acide oximidé.
F. 101-102°.	F. 101-101°, 5.
Semicarbazone.	Semicarbazone.
F. 191°.	F. 161°.
Acide gem-diméthylpimélique.	Acide gem-diméthylpimélique.
F. 101-102°, 5.	F. 104°.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de M. Barbier.)

N° 123. — Sur la soi-disant inversion du linalol ; par M. Eugène CHARABOT.

On a coutume d'envisager le linalol gauche, alcool terpénique contenu dans un grand nombre d'huiles essentielles, comme susceptible de se transformer en linalol droit sous l'influence de certains agents chimiques. Or, cet alcool ne renferme, dans sa molécule, qu'un seul atome de carbone asymétrique, ainsi que le montre sa formule de constitution :



qui est aujourd'hui bien établie, grâce aux beaux travaux de MM. Tiemann et Semmler d'une part, de MM. Barbier et Bouvenot d'autre part. Il y a donc incompatibilité entre cette formule et la possibilité d'une inversion optique du linalol gauche.

On sait, en effet, que dans le cas de corps possédant un seul atome de carbone asymétrique la modification droite et la modification gauche ont la même stabilité ; il en résulte que toute cause capable de convertir l'une de ces modifications en l'autre, opérera en même temps la transformation inverse, de sorte que l'équilibre s'établira, c'est-à-dire que le mélange contiendra finalement un nombre égal de molécules droites et de molécules gauches.

Il devait en être ainsi pour le linalol et la transformation du linalol gauche en un composé dextrogyre devait provenir d'un changement de nature du corps.

Guidé par ces considérations théoriques, j'allais entreprendre des recherches sur ce sujet, lorsque M. Stephan [*Journ. t. prakt. Ch.* (2), t. 58, p. 109] a publié un fort intéressant travail sur l'action des acides organiques sur le linalol. Le savant allemand a constaté que, sous l'influence, soit de l'anhydride acétique à 150-160°, soit de l'acide formique à la température ordinaire, soit de l'acide acétique en présence d'un peu d'acide sulfurique et à froid, le linalol gauche se transforme partiellement en terpinéol droit ; du linalol droit (coriandrol) traité par l'acide formique a fourni du terpinéol gauche.

La formation d'un isomère, le terpinéol ayant un pouvoir rotatoire de signe contraire à celui du linalol primitif, permet d'expliquer la soi-disant inversion de cet alcool terpénique.

J'ai dû, par conséquent, borner mes recherches à l'action des alcalis sur le linalol, me proposant de voir si ces agents chimiques en modifient la nature ou le pouvoir rotatoire.

Le linalol sur lequel j'ai opéré a été extrait de l'essence de linaloé et purifié par trois fractionnements.

Pouvoir rotatoire à 20°.....	— 11°
Densité à 20°.....	0,872
D'où, pour le pouvoir rotatoire spécifique ...	$[\alpha]_D = - 12^{\circ},61$

J'ai chauffé 200 cc. de linalol au bain-marie, à l'ébullition, pendant quatorze heures avec un égal volume d'une solution alcoolique saturée de potasse. Le mélange se colore rapidement, mais son odeur ne subit pas de modification sensible.

Le produit de la réaction a été précipité par eau, décanté et

drainé par un courant de vapeur. J'ai séparé ainsi les produits suivants :

1° 46 ^{cc} ,5	déviant de — 11° 24'	à la température de 20°.
2° 33	"	— 11° 34'
3° 47	"	— 11° 30'
4° 54	"	— 10° 22'

Toutes ces fractions possédaient l'odeur du linalol. Réunies, elles occupaient 183 cc. et déviaient de — 10° 26' le plan de polarisation de la lumière, ce qui correspond au pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = -11^{\circ},96$.

Une deuxième opération, réalisée dans des conditions identiques, a fourni des résultats semblables.

J'ai alors soumis à la distillation fractionnée 250 cc. du produit obtenu, préalablement purifié par entraînement à la vapeur d'eau. J'ai recueilli :

I	Entre 196 et 199°.....	202 ^{cc} déviant de — 11° 30'
II	Entre 199 et 200°.....	13 " — 10° 12'
III	Entre 200 et 204°.....	13 " — 8° 54'
	Résidu et perte.....	22

Par un second fractionnement du produit I, j'ai séparé :

Bouillant vers 195°.....	12 ^{cc} de liquide déviant de — 10° 15'
— à 196-197°.....	35 " — 11° 06'
— à 197-198°.....	84 " — 11° 36'
— à 198-199°.....	50 " — 11° 34'

Ainsi, la majeure partie du produit, après traitement par la potasse, dévie de — 11° 36' ou de — 11° 34'. Cette substance a toutes les propriétés physiques et chimiques du linalol : elle se transforme partiellement en géraniol lorsqu'on la chauffe à 150° avec l'anhydride acétique et donne du citral par oxydation au moyen du mélange chromo-sulfurique.

Une autre portion du produit brut provenant de l'action de la potasse sur le linalol a été traitée par le sodium, dans le vide, puis par l'anhydride phthalique, en vue de l'extraction de la portion alcoolique. J'ai suivi, pour cela, un mode opératoire peu différent de celui indiqué par M. Tiemann. La substance isolée par cette méthode a été fractionnée : une très faible quantité de produit a distillé avant 197°; la majeure partie, passant à 197-198°, avait comme pouvoir rotatoire — 11° 34'; enfin ce qui restait dans le ballon déviait de — 10° 30'. Donc, par ce procédé encore, du linalol de pouvoir rotatoire — 11° 34' a pu être isolé.

Le linalol dont j'étais parti avait comme pouvoir rotatoire — 11° 37'. Je n'ai pas cru devoir le purifier préalablement au moyen de l'anhydride phthalique car il est accompagné, dans l'essence de linalolé, de géraniol et, d'après M. Barbier, de diméthylhepténol (ou bien de méthylhepténol), alcools dont on ne peut le débarrasser par la méthode chimique.

Ainsi, on voit que le linalol est assez stable vis-à-vis de la potasse. En outre, contrairement à ce qui a été annoncé, non seulement son pouvoir rotatoire ne change pas de signe sous l'action de cet agent, mais encore il n'est nullement modifié.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences, à la Sorbonne.)

N° 124. — Action du nitrate d'argent sur les acides gras de l'huile de coton ; par MM. Eug. CHARABOT et MARCH.

M. Milliau a proposé, pour la recherche de l'huile de coton dans l'huile d'olive, une méthode qui constitue déjà un progrès sur celle de M. Becchi. Cette dernière consistait, on s'en souvient, à traiter brutalement l'huile suspecte par le nitrate d'argent ; M. Milliau soumet à l'action du même réactif, non pas l'huile elle-même, mais ses produits de saponification. Toutefois, aucun des chimistes cités ne s'est préoccupé d'établir la nature du précipité brun que l'on obtient par ce traitement.

En 1895, M. Justin Dupont [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 13, p. 696 et 775], au cours d'un travail sur l'huile de coton et sa recherche dans les saindoux américains, découvrit dans cette huile une matière sulfurée volatile.

Peu de temps après, M. Dupont et l'un de nous [Dupont et Charabot, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 15, 341], rencontrèrent un sulfure volatil analogue dans l'huile d'olive authentique. Ils en conclurent que le précipité noir obtenu avec le nitrate d'argent devait renfermer du sulfure d'argent et que, par conséquent, la formation d'un semblable précipité ne devait pas être un caractère constant de fraude. Aucune expérience ne fut cependant faite en vue d'élucider sa composition chimique. Nous avons voulu combler cette lacune.

Avant d'entreprendre l'étude de la substance brune qui prend naissance lorsqu'on traite les acides gras de l'huile de coton par le nitrate d'argent, il était intéressant de rechercher si, au cours de la préparation de ces acides gras, la substance sulfurée découverte par M. Dupont se trouve ou non éliminée.

our préparer les acides gras, nous avons suivi le mode opératoire décrit par MM. Müntz, Durand et Milliau dans leur magistral port au ministre de l'Agriculture (*Bull. du Ministère de l'Agriculture*, 1895, p. 143). Le produit obtenu a été lavé à l'eau distillée grand nombre de fois, jusqu'à *élimination complète* de l'acide urique.

Avion 5 gr. d'acides gras ainsi purifiés ont été oxydés en les chauffant pendant six heures au bain-marie avec du permanganate de potassium pur en solution concentrée; l'oxyde de manganèse a ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique pur et chaud, les gras ont été séparés par filtration et la liqueur limpide concentrée par évaporation.

L'addition de nitrate de baryum y a provoqué la formation d'un précipité de sulfate de baryum, insoluble dans les acides.

Ainsi, la matière sulfurée de l'huile de coton n'est pas éliminée pendant la préparation des acides gras.

Nous avons répété l'opération en évitant l'emploi de l'acide sulfurique et en faisant usage d'acide chlorhydrique pur ayant été mis à un essai préalable. Les résultats ont été tout aussi constants.

Avion 50 gr. d'huile de coton ont été ensuite saponifiés; les gras, mis en liberté, purifiés et traités par le nitrate d'argent à 3 0/0 au bain-marie, en nous plaçant exactement dans les conditions indiquées par M. Milliau. Un précipité brun s'est formé nous avons laissé refroidir à l'abri de la lumière, recueilli sur filtre et lavé un grand nombre de fois à l'eau chaude.

Nous avons éliminé les acides gras du précipité resté sur le filtre par lavage à l'alcool à 90°, puis nous avons épuisé le produit insoluble, successivement au moyen de la ligroïne, du benzène exempt de thiophène et de l'éther. Il est resté finalement une substance grasse, homogène, brun-rouge.

Cette substance, a été pulvérisée, puis traitée à chaud par l'acide chlorhydrique dilué. Peu à peu, un précipité de chlorure d'argent s'est formé en même temps qu'un acide gras a été mis en liberté.

L'acide gras, après purification par dissolution dans le benzène et filtration de la solution, fond à 52° et se solidifie à 49-50°. Il ne forme pas un sel ammoniacal blanc qui, traité par le nitrate d'argent, donne un précipité brun analogue à celui dont on est parti.

Une autre portion du précipité brun obtenu par l'action du nitrate d'argent sur les acides gras de l'huile de coton a été oxydée en chauffant au bain-marie pendant deux heures avec une solution concentrée de permanganate de potassium pur. L'oxyde de man-

ganèse a été dissous par addition d'acide chlorhydrique. Des gouttelettes huileuses se sont rassemblées à la surface du liquide et un précipité de chlorure d'argent s'est formé. Nous avons filtré et concentré la liqueur par évaporation. En y ajoutant du nitrate de baryum, nous avons obtenu un précipité de sulfate de baryum, précipité très apparent même lorsque l'on n'opère que sur 1 gr. de matière brune.

En résumé : 1° Les acides gras obtenus par saponification de l'huile de coton et précipitation au moyen des acides minéraux ne sont pas exempts de matière sulfurée.

2° Le précipité brun qui prend naissance lorsqu'on traite ces acides par le nitrate d'argent renferme principalement : le sel d'argent d'un acide fusible à 52° et du sulfure d'argent.

L'huile d'olive, qui contient une matière sulfurée analogue à celle de l'huile de coton, sera dès lors susceptible de donner avec le nitrate d'argent, un précipité noir plus ou moins manifeste de sulfure d'argent. Inutile, par suite, d'insister sur la prudence avec laquelle on doit formuler les conclusions de l'analyse lorsqu'il s'agit de la recherche de l'huile de coton dans l'huile d'olive.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences, à la Sorbonne.)

N° 125. — Recherche et dosage colorimétrique de petites quantités d'iode dans les matières organiques; par M. Paul BOURCET.

La matière dans laquelle on veut rechercher l'iode est, suivant sa nature, finement hachée ou pulvérisée, humectée avec une solution diluée de potasse complètement exempte d'iode et desséchée à l'étuve à 100°. La masse sèche est de nouveau finement pulvérisée, puis fondue avec de la potasse exempte d'iode dans une capsule de fer, ou mieux de nickel (1).

La fusion terminée, on laisse refroidir la masse, qu'on épuise par l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage filtrée ne soit plus sensiblement alcaline. La liqueur ainsi obtenue est réduite par évaporation à la moitié de son volume primitif. A la liqueur froide, on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique pur étendu de 5 fois son poids d'eau distillée, en évitant tout échauffe-

(1) Lorsqu'on se sert d'une capsule en fer, on doit commencer par y faire fondre de la potasse sans iode et en laver toute la surface intérieure avec la potasse fondue. On enlève ainsi la faible quantité d'iode que les capsules de fer abandonnent parfois à la potasse lors de la première fusion qu'on y pratique.

ent et refroidissant au besoin le vase dans lequel s'effectue la taration. Quand la liqueur est neutre, on y verse quelques gouttes de solution de potasse sans iode pour la rendre alcaline on l'additionne lentement et en agitant de la moitié de son volume d'alcool à 95°. La majeure partie du sulfate de potasse se précipite alors à l'état de poudre fine qu'on essore à la trompe et lave à l'alcool à 30 0/0 qui entraîne les eaux-mères dont elle est imprégnée. Le liquide filtré est évaporé au tiers de son volume primitif et additionné, quand il est refroidi, d'alcool à 90°. Une nouvelle quantité de sulfate de potasse se précipite, qu'on essore et lave avec de l'alcool à 30 0/0 comme précédemment. En renouvelant plusieurs fois la concentration des liqueurs filtrées et leur précipitation par l'alcool, on finit par éliminer tout le sulfate de potasse, ou à peu près, alors que l'iode, s'il y en a, se concentre dans les liqueurs alcalines solubles dans l'alcool.

Les dernières liqueurs ainsi obtenues sont évaporées à sec dans une capsule de nickel ou de porcelaine et le résidu soumis à un fort coup de feu qui achève de détruire le peu de matières organiques qui pouvaient encore s'y trouver. On laisse refroidir, on reprend par le minimum d'eau distillée chaude, on filtre, et c'est dans les quelques centimètres cubes de liqueur ainsi obtenue qu'on éplace l'iode par les vapeurs nitreuses en présence de sulfure de carbone et qu'on le dose colorimétriquement suivant la technique indiquée par M. Rabourdin, puis par M. Nieloux.

Nous nous sommes assuré que par cette méthode on pouvait retrouver la totalité de l'iode ajoutée à une matière organique zotée ou non et non iodée.

C'est ainsi, par exemple, que, prenant deux échantillons de sucre exempt d'iode, pesant 100 gr. chacun et additionnant l'un de 1.30 de milligramme et l'autre de 2.30 de milligramme d'iode à l'état d'iodure alcalin, nous nous sommes aperçu, après les avoir traités suivant la méthode que nous venons d'indiquer, que le résidu du second échantillon de sucre contenait une quantité d'iode double par rapport au résidu du second et que, colorimétriquement, celui-ci répondait à une liqueur où nous avions dissous d'avance 30 de milligramme d'iode.

Cette méthode de recherche et de dosage de l'iode nous a permis de déterminer de faibles quantités d'iode dans un certain nombre de substances alimentaires dont les poids variaient entre 50 gr. et 1 kilogr. Nos déterminations qualitatives et quantitatives de l'iode dans les aliments faisant l'objet d'un travail d'ensemble, nous nous réservons la continuation. Voici pour aujourd'hui, à titre

d'exemple, les résultats auxquels nous sommes arrivé pour quelques poissons.

	iodo par 100gr.
<i>Clupea harengus</i> (hareng fumé), œufs.....	0,8
— — — laitance.....	0,6
— — — entier.....	1,7
— — — entier.....	1,8
— — — entier.....	2,0
<i>Gryphea arcuata</i> (huîtres portugaises).....	1,3
<i>Raja clavata</i> (raie fraîche).....	0,2
<i>Merlangus vulgaris</i> (merlan).....	0,3
<i>Scomber scombrus</i> (maquereau).....	0,3
<i>Alosa sardina</i> (sardine salée).....	0,6
<i>Trigla cuculus</i> (faux rouget).....	1,2
<i>Mytilus edulis</i> (moules).....	1,9
<i>Gadus morrhua</i> (morue salée).....	1,2
<i>Merlangus carbonarius</i> (colin tripes).....	2,4
— (colin chair).....	0,9
<i>Crangon vulgaris</i> (crevettes).....	0,7
<i>Littorina littorea</i> (bigorneaux).....	0,75
<i>Alburnus lucidus</i> (ablettes).....	0,6
<i>Anguilla vulgaris</i> (anguille).....	0,8
<i>Esox lucius</i> (brochet).....	0,3
<i>Leuciscus rutilus</i> (gardon carpe).....	1,2
<i>Gobio fluviatilis</i> (goujons).....	0,12
<i>Abramis brama</i> (brème).....	1,2
<i>Lotta vulgaris</i> (lotte).....	0,8
<i>Salmo salar</i> (saumon tête).....	1,4
<i>Trutta marina</i> (truite saumonée).....	0,1
<i>Cyprinus carpio</i> (carpe).....	0,6
<i>Leuciscus cephalus</i> (cheveune)... ..	0,07
<i>Chondostromum nasus</i> (mulet).....	0,6
<i>Bolva vulgaris</i> (lingue).....	1,2

Nous avons fait un grand nombre d'autres déterminations qui nous conduisent à des déductions générales que nous ferons connaître plus tard.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Armand Gautier
Faculté de médecine.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

absence d'iode sous forme libre ou de gaz iodés dans l'atmosphère de la région toulousaine ; F. GARRIGOU (*C. R.*, **128**, p. 884, 4.4.99). — L'auteur mentionne que, il y a trente ans, opérant l'analyse de l'air dans la région toulousaine sur 100 mètres cubes, il ne put y découvrir trace d'iode libre. L'air atmosphérique de la saline de Salies-de-Béarn n'en renferme pas davantage. Tous ces essais concordent avec ceux que M. A. Gaur a exécutés récemment.

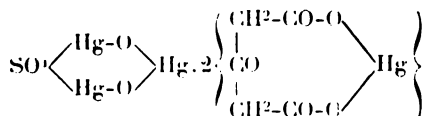
G. ANDRÉ.

Iodates doubles de bioxyde de manganèse ; A. BERG (*C. R.*, **128**, p. 673, 13.3.99). — L'action de l'acide iodique sur MnO_2 , présence d'iodates métalliques, donne des sels beaucoup plus solubles que l'iodate simple de bioxyde de manganèse ; l'eau les attaque fort peu. Les corps ainsi obtenus sont des poudres microcristallines dont la couleur varie du rouge brique au brun violet foncé ; ils sont insolubles dans l'eau, mais un contact prolongé de l'eau les altère. L'auteur décrit les iodates suivants : *Sel de potassium* $(\text{IO}_3)_4\text{Mn} \cdot 2\text{IO}_3\text{K}$ s'obtient en traitant une bouillie de MnO_2 hydraté par IO_3H et un excès de IO_3K , puis faisant bouillir. — *Sel ammoniacal* $(\text{IO}_3)_4\text{Mn} \cdot 2\text{IO}_3\text{AzH}_4$; on le prépare comme le précédent. — *Sel de baryum* $(\text{IO}_3)_4\text{Mn} \cdot (\text{IO}_3)_2\text{Ba}$; s'obtient comme les précédents ; il constitue une poudre cristalline très lourde qui garnit le fond du matras ; on isole cette poudre par lévigation. — *Sel manganéux* $(\text{IO}_3)_4\text{Mn} \cdot (\text{IO}_3)_2\text{Mn}$, se forme comme les précédents.

L'auteur n'a pu préparer ni le sel de sodium, ni celui de calcium.

G. ANDRÉ.

Sur une réaction très sensible de l'acide acétone-dicarboxique ; G. DENIGÈS (*C. R.*, t. **128**, p. 680 ; 13.3.99). — Cet acide cétonique se combine au sulfate de mercure en donnant le composé :



Celui-ci est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans HCl . La faci-

lité avec laquelle il se forme permet de déceler des traces extrêmement faibles d'acide acétone-dicarbonique. Cette réaction est trois fois plus sensible que celles du perchlorure de fer et du nitroprussiate de soude.

G. ANDRÉ.

Oxydation d'amines secondaires et tertiaires; CECHSNER et CONINCK (*C. R.*, t. 128, p. 682; 13.3.99). — Le mélange chromique ne donne, avec le chlorhydrate de diméthylamine, qu'une trace de CO^2 , et pas du tout avec le chlorhydrate de triméthylamine. La pyridine n'est pas attaquée; l' α et la β -picoline donnent une légère formation de CO^2 . La β -lutidine, l' α -collidine, la β -collidine sont assez facilement décomposées à chaud; il en est de même de la quinoléine. L'azobenzol est détruit.

G. ANDRÉ.

Benzène tribromé-1.3.5-triiodé-2.4.6; C. ISTRATI (*Bull. Soc. Sc. Bucarest*, 1898, n° 6). — On obtient ce composé en chauffant le benzène tribromé 1.3.5 avec de l'acide sulfurique et de l'iode pendant 60 à 70 heures. Il crist. en aiguilles jaunes; F. 322°. 100 p. de CHCl_3 en dissolvent 0,306, et 100 p. d'alcool bouillant 0,040. Le tribromotriiodobenzène est très stable; cependant, il est attaqué par le mélange sulfonitrique. La potasse alcoolique en élimine complètement l'iode.

E. E. BLAISE.

Sur une quinoléine diiodée; C. ISTRATI (*Bull. Soc. Sc. Bucarest*, 1898, n° 6). — On prépare ce corps en chauffant la quinoléine avec de l'acide sulfurique concentré et ajoutant peu à peu l'iode au mélange; le chauffage dure 100 à 150 heures. On obtient ainsi un mélange de francéines iodées de la quinoléine, de francéine quinoléique et d'une diiodoquinoléine. Celle-ci fond à 164-165°, se dissout facilement dans l'alcool et le chloroforme et forme avec les acides des sels dissociés par l'eau. Le chloroplatinate est également dissociable.

Dans la même réaction, on obtient encore deux quinoléines mono-iodées dont l'auteur poursuit l'étude.

E. E. BLAISE.

Sur la solubilité du camphre; C. ISTRATI et A. ZAHARIA (*Bull. Soc. Sc. Bucarest*, 1898, n° 6). — Le camphre semble fixer l'acide chlorhydrique avec production d'une chlorhydrure

$$\text{C}^{10}\text{H}^{16} \begin{cases} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{C} \cdot \text{ClOH} \end{cases}$$

En effet, HCl saturé à 0°, donne une solution sirupeuse qui renferme 40^{gr},267 de camphre pour 100 cc.; cette solu-

tion, limpide à froid, se coagule dès qu'on la chauffe dans la
 air.

E. E. BLAISE.

Un nouvel indicateur; E. RIEGLER (*Bull. Soc. Sc. Bucarest*, 1908, n° 6). — Cet indicateur est constitué par le nitrobenzène
 ogaiaicol; les alcalis le colorent en rouge et les acides en jaune
 rdâtre.

E. E. BLAISE.

**Analyse de l'eau pour l'épuration chimique; Léo VIGNON et
 EUNIER** (*C. R.*, t. 128, p. 683; 13.3.99). — L'eau peut être
 urée chimiquement : 1° dans des réservoirs spéciaux par CaO
 ii précipite CO_2 à l'état de CO_3Ca , par Na_2CO_3 qui précipite
 MgCl_2 et SO_4Ca à l'état de CO_3Ca , laissant dissous du sulfate et
 i chlorure sodiques; 2° dans les chaudières à vapeur, par l'addi-
 on de Na_2CO_3 rendant l'eau très faiblement alcaline, amenant le
 lgement de CO_2 libre ou à demi combiné et la précipitation de
 MgO à l'état de carbonate. — Les auteurs déterminent rapidement
 exactement les éléments de l'épuration : 1° en dosant CO_2 lequel,
 re ou à demi combiné, possède la propriété de décolorer la
 peur rouge formée par le mélange d'eau de chaux et de solution
 coolique de phénolphthaline; l'emploi de l'alcool pour insolubiliser
 MgCl_2 , rend ce dosage rapide et précis; 2° en mesurant directe-
 ment la quantité de CO_3Na_2 à employer. NaCl , SO_4Ca et SO_4Mg
 nt intégralement et rapidement transformés en carbonates par
 ction d'une solution de CO_3Na_2 si on a préalablement additionné
 au de son volume d'alcool; la phénolphthaléine est colorée par
 Na_2CO_3 , mais non par les sulfates et chlorures de Ca et de Mg
 ns les conditions précédentes.

Les auteurs indiquent ensuite le mode opératoire qu'ils ont suivi.

G. ANDRÉ.

**Emploi de la chaux pour préparer les laines destinées à la
 inture; Ch. Er. GUIGNET et Em. DAVID** (*C. R.*, t. 128, p. 686;
 13.3.99). — La laine prend une aptitude extraordinaire pour la
 inture quand elle est soumise à l'action de l'eau de chaux à froid
 à l'abri de l'air. Ce fait, découvert par Chevreul, est de nou-
 au étudié par les auteurs qui indiquent la façon d'opérer.

G. ANDRÉ.

Sur le pouvoir réducteur des tissus : le muscle; Henri HÉLIER
R., t. 128, p. 687; 13.3.99). — L'auteur a montré récemment
 e, pendant la période active, le pouvoir réducteur du foie et ce-

lui du pancréas tombaient environ à la moitié de leur valeur primitive. La glande ainsi *déchargée* se recharge ensuite lentement au fur et à mesure qu'elle assimile les produits de la digestion. Le muscle qui travaille se conduit de même. Le muscle gastromyomien droit d'un cobaye, après contraction, donne un pouvoir réducteur égal à 16; le muscle gauche, non fatigué, donnant 20,2. Ces chiffres représentent le nombre de centimètres cubes de KMnO_4 à 1/200^e de moléc. qu'un gramme de tissu est capable de consommer pour faire passer cet oxydant à l'état de $\text{Mn}^{2+}\text{O}^{3-}$. Mêmes résultats obtenus sur des lapins.

G. ANDRÉ.

Recherche du mercure dans les produits des vignes traitées avec des bouillies mercurielles; Léo VIGNON et J. PERRAUD (*C. R.*, t. 128, p. 830; 27.3.99). — Les auteurs, utilisant le procédé analytique décrit par Léo Vignon et Barillot (*C. R.*, 6 mars 1899), ont recherché le mercure dans le vin de tire, le vin de presse, le lie, le marc, le raisin lui-même provenant de vignes traitées avec les bouillies suivantes : 1° SO_4Cu , 2 kilogr.; chaux grasse, 2 kilogr.; HgCl_2 , 100 gr.; eau, 100 lit.; 2° SO_4Cu , 2 kilogr.; chaux grasse, 2 kilogr.; HgCl_2 , 50 gr.; eau 100 lit.; 3° HgCl_2 , 50 gr.: amidon (comme fixateur), 500 gr.; eau, 100 lit. Les analyses citées montrent que les produits de la fermentation des raisins traités aux bouillies mercurielles ci-dessus ne renferment que des traces de mercure et qu'ils n'offrent aucun danger pour la consommation. Mais l'action du mercure est néfaste pour la vigne : aussi l'emploi de Hg^{2+} doit-il être rejeté comme traitement des maladies de la vigne. — M. Berthelot fait suivre cette note des réflexions suivantes : « Les effets des doses de mercure trouvées par les auteurs ci-dessus dans des produits consommés journellement et de façon prolongée doivent être tenus pour suspects et périlleux aussi bien que ceux de toutes matières toxiques administrées à faible dose de façon continue.

G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 MAI 1899.

Présidence de M. HANRIOT, président.

Le procès-verbal est lu, mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. OUVHARD, sous-chef de laboratoire à la Faculté des sciences.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. HÉRET, pharmacien en chef de l'hôpital Trousseau, présenté par MM. MOISSAN et HANRIOT ;

M. BLANCHARD, pharmacien, 89, rue de Vanves, présenté par M. HANRIOT et BÉHAL.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Le 36^e fascicule du deuxième supplément au *Dictionnaire de chimie pure et appliquée* ;

Le n^o 5 de la *Revue générale de chimie pure et appliquée* ;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie* ;

Observaciones meteorologias de l'année 1898, du laboratoire chimique central de Guatemala.

M. OLIVIERO a déposé un pli cacheté à la date du 15 mai.

M. COLSON a déposé un pli cacheté à la date du 26 mai.

M. LABBÉ a déposé un pli cacheté à la date du 26 mai.

M. MOUNEYRAT, 171, rue Saint-Jacques, a déposé un pli cacheté à la date du 26 mai.

M. le Président fait part à la Société de la mort de M. Jannetaz, maître des conférences à la Faculté des sciences, qui était l'un des membres les plus anciens de la Société.

M. AUGER a étudié ce qu'on a nommé les résines benzylées dont le type est $(C^6H^5.CH_2)_x$. Il a constaté par la cryoscopie que les résines obtenues avec $C^6H^5.CH_2Cl$ et $C^6H^5.CH_2OH$ avaient un poids moléculaire très élevé : environ 16 à 18 molécules. Toutes ces résines, soumises à l'action du chlorure d'aluminium en présence de benzène, fournissent du diphenylméthane.

Tous les alcools primaires aromatiques fournissent des résines analogues, par déshydratation sulfurique; il en est de même des alcools secondaires. Les alcools tertiaires ne réagissent pas.

M. WYROUBOFF, en son nom et en celui de M. Verneuil, communique le résultat de leurs études sur les oxydes du groupe du cérium.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 19 MAI 1899.

Présidence de M. BREMER.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. BARBIER a pu obtenir le nitro-guaiacol à partir de l'acétoguaiacol. Il a dissous ce corps dans 10 parties d'acide acétique cristallisable additionné de 2 parties d'acide nitrique fumant; en précipitant par l'eau, il a obtenu le nitroacétylguaiacol cristallisé facilement dans l'alcool ou l'eau en aiguilles blanches fusible 135-136°.

Le nitroacétylguaiacol est saponifié par dissolution à froid de 10 parties d'acide sulfurique à 66° B, puis précipitation de la solution sulfurique par l'eau froide. Le nitro-guaiacol ainsi précipité recristallisé dans l'alcool, fond à 183°. Il se présente en aiguilles jaunes solubles dans l'alcool, l'éther, l'eau chaude.

Le nitro-guaiacol est réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique. La solution stannique saturée d'acide chlorhydrique gazeux fournit un précipité de chlorhydrate d'amidoguaiacol qu'on purifie par cristallisation dans l'acide chlorhydrique concentré. Par addition de sulfite de soude dans la solution chlorhydrique, il se dépose l'amidoguaiacol sous forme d'aiguilles blanches, se colorant lentement à l'air et fusibles à 127°. La solution alcaline est très oxydable.

Par ébullition avec l'anhydride acétique, il fournit un dérivé acétylé fusible à 115°.

L'amidoguaïacol constitue un développateur photographique, ce qui permet de conclure que le groupe AzH^2 est en ortho ou en para par rapport à OH. Le p.-amidoguaïacol a été décrit par Rupe et a été fond à 169°. Il resterait donc pour l'amidoguaïacol fusible à 127° la constitution AzH^2 (1). OH (2). OCH^3 (3).

M. LUMIÈRE et SEYEWETZ ont étudié l'influence de la salification des groupes de la fonction développatrice, respectivement par des sels d'ammonium ou des phénols, sur les propriétés révélatrices du composé.

Ils ont expérimenté, outre les combinaisons connues des monamines grasses ou aromatiques, ainsi que des bases pyridiques avec les développateurs phénoliques, toute une série de combinaisons nouvelles définies, très bien cristallisées, qu'ils ont obtenues à partir des diamines aromatiques renfermant la fonction développatrice, et des phénols mono et polyatomiques.

Voici les conclusions auxquelles ils sont arrivés :

1° Les amines grasses seules, combinées aux développateurs phénoliques, sont susceptibles de fournir des substances pouvant être utilisées pratiquement sans addition d'alcali pour le développement de l'image latente ;

2° Les monamines aromatiques, ainsi que les bases pyridiques, combinées aux révélateurs phénoliques, forment des substances dont la solution aqueuse ou hydroalcoolique ne développe pas l'image latente. Il en est de même des combinaisons de ces développateurs phénoliques avec les diamines ne renfermant pas la fonction révélatrice ;

3° Par contre, les combinaisons des diamines développatrices avec les phénols mono ou polyatomiques, possédant ou non la fonction développatrice, révèlent l'image latente sans addition de carbonate ou sulfite alcalin, mais dans tous les cas leur pouvoir révélateur est trop faible pour être utilisé pratiquement et ne devient suffisamment énergique qu'en présence des alcalis caustiques ;

4° La phénylhydrazine combinée aux phénols se comporte comme une diamine ne possédant pas la fonction développatrice. Les auteurs expliquent cette différence entre les combinaisons des amines développatrices avec les phénols et celles des amines développatrices avec les révélateurs à fonction phénolique en supposant que dans toutes ces combinaisons, c'est toujours par les

groupes phénoliques qu'a lieu la soudure, de sorte que si 2 groupes aminés en ortho ou para formant la fonction développatrice n'existent pas dans le nouveau composé, celui-ci ne jouit plus de la propriété de développer l'image latente.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 31 MAI 1899.

Présidence de M. HALLER.

M. A. HALLER, en traitant un certain nombre de molécules sodées $\text{CHNa} < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$, comme les éthers malonique, acétoacétique, cyanacétique, benzoylacétique, par de l'épichlorhydrine, a constaté qu'il y avait combinaison avec dégagement de chaleur et formation de produits chlorés. Les études étaient commencées, quand MM. W. Traube et E. Lehmann ont publié une note préliminaire sur le même sujet dans *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 1899, p. 1. Après entente amicale avec ces savants, il a été convenu, à l'exception de l'étude de l'action de l'épichlorhydrine sur les éthers cyanacétique et benzoylacétique et l'acétylacétone so-

qui était réservée à M. Haller, MM. Traube et Lehmann pour poursuivre l'étude de l'action de l'oxyde d'éthylène et de l'épichlorhydrine sur les autres éthers de la forme $\text{CH}^2 < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$. — La présente note a pour but de montrer qu'en faisant agir une molécule d'épichlorhydrine sur une molécule d'éther benzoylacétique sodé en présence d'alcool, on observe un dégagement de chaleur, le liquide, après refroidissement, se prend en une masse d'aiguilles qui, après purification dans l'alcool, fondent à 85°. L'analyse du corps et la détermination de son poids moléculaire par voie osmométrique conduisent à la formule $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{ClO}^3$. On peut considérer ce corps comme une lactone répondant à la formule de constitution

$\text{C}^6\text{H}^5\text{COCH} < \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{O} \\ \text{CH}^2-\text{CH}-\text{CH}^2\text{Cl} \end{smallmatrix}$. L'étude de ce corps ainsi que

de l'action de l'épichlorhydrine, de la monochlorhydrine et de la dichlorhydrine glycériques sur les molécules citées plus haut, continuées.

M. A. HALLER et A. GUYOT ont appliqué la méthode générale de réparation des dialcoylamidoanthraquinones qu'ils ont décrite dans leurs précédentes communications à l'obtention de l'éthyl-ylamidoanthraquinone. Ils préparent d'abord l'acide éthyl-

ylamidobenzoylbenzoïque $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_4 - \text{Az} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^7\text{H}_7 \end{smallmatrix}$ (F. 172°)

condensation de l'éthylbenzylaniline avec l'anhydride phthalique, le transforment par réduction au moyen de la poudre de zinc en milieu alcalin en acide éthylbenzylamidobenzylbenzoïque

$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 - \text{C}^6\text{H}_4 - \text{Az} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^7\text{H}_7 \end{smallmatrix}$ (F. 145°) et chauffent ce dernier vers

avec 10 p. d'acide sulfurique concentré. Il y a condensation intramoléculaire, formation d'éthylbenzylamidoanthranol que le perchlorure de fer oxyde et transforme quantitativement en éthyl-ylamidoanthraquinone $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_3\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^7\text{H}_7 \end{smallmatrix}$, fines aï-les rouges fondant à 131°.

. GUNTZ communique ses recherches sur le sous-oxyde d'argent O. Il a trouvé que la tension de dissociation de ce composé : $\text{O} = \text{Ag}^2 + \text{O}$ est de 49 atm. à 358° (vapeur de mercure bouillante). On peut donc obtenir facilement ce composé en chauffant de l'argent métallique ou de l'oxyde d'argent sous une pression d'oxygène supérieure à 49 atm. et inférieure à 85 atm., limite inverse de la dissociation de Ag_2O à cette même température.

. MISGOUX donne les constantes cristallographiques des dérivés nés du benzylcamphre et du benzalcampbre (1). Benzylcamphre bromé fondant à 82° ; prismes orthorhombiques de 118° 30'. Pour $a = 1000$, $b = 686,7$. Faces observées habituellement : h_1 , n , g_1 , g_3 , quelquefois a_2 . Benzylcamphre bromé fondant à 94° ; prismes orthorhombiques de 93° 10'. Pour $a = 1000$, $b = 642,6$. Faces observées sont m , h_3 , g_1 , e_1 , e_2 . Benzalcampbre bromé dans le noyau fondant à 130° ; prismes orthorhombiques de 102° 12'. Pour $a = 1000$, $b = 1101,5$. Les faces observées sont h_1 , e_1 , a_2 . Benzalcampbre bromé dans le noyau fondant à 105°. Prismes cliniques de 92° 30'. Inclinaison de 11° 28'. Pour $a = 1000$, $b = 391,8$. Les faces observées sont : p , m , g_1 , g_3 , h_1 , e_1 , a_1 , a_2 . L'auteur montre les photographies des figures de corrosion dissymétriques obtenues sur m du benzalcampbre bromé fondant à 105°. Il montre également les photographies des figures de corrosion

faites sur les benzalcampbres droit et gauche (1). Ces figures montrent d'une façon indiscutable la relation entre le pouvoir rotatoire et l'hémiédrisme plagiédrique (loi de Pasteur) tandis que la forme extérieure est d'une symétrie complète.

M. L. MAILLARD, après avoir démontré dans une précédente communication que l'addition de sulfate d'ammoniaque abaisse la toxicité du sulfate de cuivre, étend cette propriété aux sulfates de sodium et de potassium. Cette coïncidence vient à l'appui de l'hypothèse que cette action des sulfates alcalins est due aux ions SO_4 qui font régresser la dissociation de CuSO_4 . L'auteur a fait une série de 14 expériences quantitatives avec des solutions de

CuSO_4 comprises entre les dilutions $\frac{M}{3}$ et $\frac{M}{10}$ pures ou avec addition

de 1/2, 1, 2, 3 molécules de Na_2SO_4 . Chaque liquide a servi à la culture d'une conidie de *penicillium glaucum* avec toutes les précautions d'ordre physiologique pour obtenir des résultats comparables. Les poids de récolte ont confirmé le phénomène avec une grande concordance. L'étude cryoscopique des solutions a montré que le développement des cultures n'est pas exactement en raison inverse du nombre des ions Cu. Il y a donc aussi une intervention de la molécule CuSO_4 dans la toxicité du sel; mais la discussion des chiffres montre que cette intervention doit être au moins 30 fois moins importante. Peut-être même n'est-elle qu'indirecte: le rôle des molécules peut se borner à remplacer les ions Cu qui ont agi sur le protoplasma. La toxicité des sels métalliques serait alors due en très grande partie à l'action des ions métalliques.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 126. — L'iode dans les eaux de mer et les eaux douces; par M. Armand GAUTIER.

L'examen de l'air et de ses poussières m'a permis d'établir que l'iode, tour à tour affirmé puis nié dans l'air, existe réellement, mais qu'il y est complètement fixé, sous forme organique, dans les corps figurés qu'arrêtent les bourres de coton de verre. L'air de la mer contenant environ 13 fois plus d'iode que celui de

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 21-22, p. 325.

Linents, l'iode aérien paraît donc venir surtout de la mer, qui enlève sans cesse aux vents sous forme de poussière aqueuse, une partie des éléments iodés de ses eaux.

J'ai établi l'absence absolue d'iodures alcalins ou alcalino terreux dans l'air, même dans plusieurs centaines de litres de celui qui est recueilli à la surface de l'Océan, et cette observation n'a pas été pour moi une surprise, car l'air marin reçoit non seulement les organismes microscopiques qui pullulent à la surface de la mer et jusqu'à une certaine profondeur, mais aussi les sels dissous, sels que les vents emportent avec l'eau salée sans cesse pulvérisée. Il me semblait donc qu'une partie des iodures de l'eau de mer ainsi entraînés par les vents devait se retrouver soit sur la bougie de coton de verre où l'air était filtré, soit dans la solution concentrée de potasse qu'il traversait ensuite.

Quelle peut être la quantité d'iodures alcalins ou alcalino terreux ainsi emportée par les vents? Elle est proportionnelle à leur concentration dans l'eau de mer superficielle. Lorsque j'ai voulu calculer cette concentration d'après les analyses des eaux de mer déjà publiées, j'ai été aussitôt arrêté par des divergences presque aussi grandes que celles que j'avais rencontrées pour l'iode de l'air atmosphérique. Depuis J. Boussingault qui déclarait autrefois qu'il est à peu près impossible de trouver l'iode dans l'eau de mer (1), et Stephenson Macadam qui assurait qu'il en faut plusieurs gallons pour en retirer 1/500000 de grain (2), jusqu'à Kottstorffer, le dernier chimiste qui se soit avant moi occupé de cette question, qui en trouva 1 milligramme environ en 50 litres (3), la question est restée entièrement irrésolue.

En fait, non seulement la présence de l'iode en quantité sensible dans les eaux de la mer demeure jusqu'ici incertaine; mais l'existence même de cet iode sous forme d'iodures minéraux n'est établie sur aucune preuve directe, quoiqu'elle soit généralement admise par analogie avec ce qui se passe pour le chlorure de sodium. Le présent travail a pour but de démontrer, au contraire, que l'eau de la pleine mer, du moins celle de la surface ou prise à faible profondeur, ne contient pas une trace d'iodures alcalins terreux; que l'iode s'y trouve toutefois en quantités facilement

1) *Ann. Chim. Phys.* (2), t. 30, p. 91 et 95.

2) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 8. — Le gallon étant de 4^l,54 et le grain de milligr., ce serait donc, d'après cet auteur, un *maximum* de 0^m,00012 d'iode par litre d'eau de mer.

3) *Zeitsch. anal. Chem.*, 3 Heft; octobre 1878. — D'après Kottstorffer c'est 0^m,02 d'iode qu'on trouve par litre d'eau de mer.

pondérables, mais *qu'il y existe entièrement à l'état organique* organisé, circonstance qui avait échappé jusqu'ici, et à laquelle sont dues les appréciations contradictoires émises sur la quantité et même sur la présence sensible de l'iode dans les eaux de mer.

J'ai fait puiser par beau temps en novembre 1898, dans la Manche à 40 kilomètres des côtes, à mi-chemin entre Brest et l'île de Guernesey, 12 litres d'eau prise avec toutes les précautions convenables; transportée au laboratoire, elle fut traitée de la façon suivante:

L'eau est additionnée à froid de carbonate potassique pur tant qu'elle se trouble, puis de $0^{\text{sr}},3$ à $0^{\text{sr}},4$ de potasse caustique; elle est évaporée alors, sans filtration préalable, jusqu'à commencement de cristallisation de ses sels, puis mélangée avant refroidissement complet, d'alcool à 83° . Ce dissolvant précipite les sels en grande partie. La solution alcoolique contenant la totalité des iodures alcalins ou terreux est évaporée. Quand elle a été réduite au 12° environ, on laisse refroidir, on neutralise la liqueur par de l'acide sulfurique étendu, on réalcalinise par quelques gouttes de potasse pure et l'on précipite une seconde fois par de l'alcool employé à 90° cent. La solution filtrée est évaporée à sec, frittée pour détruire un peu de matière organique, puis le résidu est repris par l'eau et filtré. La liqueur aqueuse contient alors, sous un très petit volume, la totalité de l'iode et du brome des iodures et bromures de l'eau de mer.

Pour en séparer l'iode, on recourt à la méthode de J. Krutwig complétée par Dechan (1). Elle consiste à distiller la liqueur iodobromurée avec une solution très concentrée de bichromate de potasse. L'iode passe seul, entièrement et dès le début, avec la vapeur d'eau qu'on condense dans 1 ou 2 cc. de potasse pure étendue. Quand on a distillé 10 à 15 cc., on sursature la liqueur potassique par l'acide sulfurique affaibli, et l'on y dose l'iode comme il a été dit pour sa recherche dans l'air (2).

Or, lorsqu'on essaie ainsi de doser l'iode dans 5 litres d'eau de mer on n'en trouve pas une trace.

Je me suis assuré, d'ailleurs, qu'en suivant cette marche on peut retrouver intégralement $0^{\text{sr}},0005$ et même $0^{\text{sr}},0002$ d'iode, ajouté à l'état d'iodure ou d'iodate (3) à un litre d'eau salée et magnésienne ayant la composition de l'eau de mer moyenne.

(1) J. KRUTWIG, *D. ch. G.*, t. 47, p. 341. — DECHAN, *Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 331; t. 50, p. 342.

2 Voir ce volume, p.

(3) L'iode des iodates se dissout dans l'alcool étendu si la liqueur est alcalinisée par la potasse.

vaincu par ces expériences, plusieurs fois répétées, de l'absence des iodures minéraux dans l'eau de mer, et me rappelant ce que j'avais observé déjà pour l'air, je me suis demandé si l'iode existait dans ces eaux sous forme de corpuscules organisés (sponges, algues microscopiques, zoogléas, etc.) ou sous celle de composés organiques tels que nucléines iodées, spongine, iodoline, etc., principes iodés où tous les caractères de l'iode minéral sont devenus latents.

Pour m'en rendre compte, j'ai repris le résidu de 5 litres d'eau de mer resté insoluble dans l'alcool étendu et où j'avais vainement cherché l'iode minéral, et après l'avoir humecté de potasse concentrée et mélangé même de potasse pure en plaques, j'ai chauffé jusqu'à fusion dans une capsule de nickel pur dans le but de détruire toutes les matières organiques. Il se dégage dans ces ébullitions l'odeur alcaline indicatrice de la destruction des substances azotées complexes. Après refroidissement, on place la capsule dans de la glace, on ajoute de l'eau, on neutralise avec acétation par SO_4H^2 étendu et l'on précipite par l'alcool à 90° cent. La solution alcoolique est filtrée, l'alcool chassé, puis l'iode est recherché dans le résidu par la méthode précédente. Je trouvais :

Iode organique total pour 5 litres.....	12,00 ^{mgr}
— Iode organique total par litre.....	2,40

L'iode existe donc bien dans l'eau de mer en quantité facilement dosable, mais la matière iodée de cette eau est entièrement insoluble dans l'alcool même en présence des alcalis caustiques (1), l'iode n'apparaît qu'après fusion à la potasse. Cet élément se trouve donc dans l'eau sous forme latente et n'apparaît que lorsqu'on a détruit toute la matière organique. Alors seulement on peut le doser, 20 gr. d'eau de mer suffisent.

Pour aller plus loin et se demander si l'iode est contenu dans l'eau de mer entièrement sous forme d'algues, spongiaires, etc., microscopiques, ou bien si une partie de cet élément entre dans la constitution d'une matière organique soluble dans l'eau.

Pour m'en rendre compte, j'ai filtré soigneusement 5 litres d'eau de la haute mer, bien transparente, sur un petit filtre de papier de porcelaine de Sèvres. J'ai bientôt remarqué qu'il se déposait à la surface du biseuit une matière mucilagineuse semi-

On verra plus loin par le dosage détaillé, que cet alcool n'avait pas d'iode organique.

organisée, comparable à celle que sécrètent beaucoup d'algues microscopiques. Cette matière fut examinée par M. Bornet, de l'Académie des sciences, dont on connaît la haute compétence en algologie. Il reconnut qu'elle est formée d'une substance muqueuse, dans laquelle sont plongés des débris organisés et minéraux divers. Parmi les corps organisés on observe des fibres ligneuses, des poils végétaux, des spicules d'éponges, des flagellés, des rotifères, mais surtout des algues microscopiques variées de la famille des diatomées parmi lesquelles il reconnut les genres *coscinodiscus*, *melosira*, *campylodiscus*, *sarizella*, *amphora*, *synedra*, *nitzschia*, *navicula*, *pleurosigina*, etc.

Ce dépôt organisé ne m'a pas paru atteindre, par litre, 0^{gr},01, à l'état humide.

L'iode y fut recherché dans la partie répondant à 5 litres d'eau de mer. On trouva :

Iode des parties organisées de 5 litres.....	2,60 ^{mgr}
Soit : Iode organisé pour 1 litre d'eau de pleine mer.	0,52

A son tour, l'eau de mer qui avait traversé le filtre de biscuit fut alcalinisée, évaporée et l'iode y fut dosé. Après fusion à la potasse par le procédé ci-dessus décrit, on trouva :

Iode organique dissous en 1 litre d'eau de pleine mer..	1,80 ^{mgr}
---	---------------------

Il résulte de ces dosages que 1 litre d'eau de pleine mer contenait sous les formes organisée et organique :

Iode organisé insoluble.....	0,52 ^{mgr}
Iode organique dissous.....	1,80
Total de l'iode par litre	2,32

On a vu plus haut que nous avons, en effet, trouvé 2^{gr},40 d'iode total par litre d'eau de mer, nombre qui confirme bien les deux précédents.

De ces constatations nous concluons :

1^o Que l'eau de la pleine mer prise à la surface, ou à une faible profondeur, ne contient pas trace d'iodures minéraux.

2^o Que dans cette eau la totalité de l'iode existe sous forme de composés organiques ;

3^o Qu'une partie de cet iode organique, le cinquième environ dans notre cas, est fixé dans les êtres microscopiques, zooglées, algues, spongiaires, etc., qui vivent à la surface de l'eau et

u'à une certaine profondeur et qui constituent le *plankton* de toute mer.

Que les $4/5^e$ de l'iode de l'eau de mer s'y trouvent à l'état de iodés organiques solubles.

La matière organique iodée de l'eau de mer mériterait une étude approfondie que j'ai commencée seulement. J'ai constaté qu'elle pouvait être séparée par dialyse des sels qui l'accompagnent; mais malheureusement elle passe partiellement avec eux. La partie restée dans le dialyseur contient une matière organique complexe à la fois carbonée, azotée, iodée, richement phosphorée et manganésifère. Cette substance provient-elle des algues qui végèteraient pour ainsi dire? Est-elle, au contraire, la matière organique primitive où ces êtres prennent naissance? Je ne saurais répondre pour le moment cette question.

La partie dissoute dans l'eau, en partie fixée par les êtres microscopiques, ces composés iodés et azotés complexes de la mer s'accrètent dans les eaux du rivage qui déposent sous forme d'écume, de bouillottes, d'algues, etc., leurs matériaux iodés, les uns solubles, les autres muqueux; matériaux qui restent après le bain, adhèrent au verre, et y sont postérieurement absorbés, faisant profiter de leur action spécifique.

Les observations que j'ai faites au cours de ce travail, il résulte que les phénomènes analogues se passent pour le brome. Une partie sensible de cet élément existe aussi dans la mer à l'état minéral.

Il reste à s'expliquer d'où provient l'iode organique de la mer, aussi bien celui qui s'est fixé dans les êtres microscopiques, que celui qui est dissout dans l'eau. Evidemment, il ne peut provenir que des vapeurs, émis à l'état d'eaux de sources iodurées, d'émanations volcaniques ou de dissolutions de roches sous-marines. Nous connaissons de nombreuses sources iodurées terrestres (Voghera, Luccombe, Toplitz, Gréoux, Heilbrunn, etc.), et l'on ne saurait douter que des sources analogues existent dans la mer. D'autre part, les gaz et émanations volcaniques sous-marines ont été signalés dans presque toutes les grandes mers; or il est établi que les roches volcaniques contiennent de l'iode signalé depuis longtemps par les efflorescences qui se forment sur les laves. Enfin, il existe de l'iode, qui se vient dissoudre dans l'eau salée grâce à l'acide carbonique et à la corrosion, dans les roches granitiques et même dans les schistes ainsi qu'on le verra plus loin. Cet iode minéral dissout

l'eau de mer des parties profondes, disparaît comme le montrent ces recherches, dans les couches supérieures de la

mer, là où l'illumination permet l'organisation et la vie des êtres du *plankton*. Je me propose de revenir plus tard sur ces faits relatifs à la circulation de l'iode et d'en donner de nouvelles preuves en les développant.

Mais les êtres marins et, en particulier, les algues d'eaux salées ne sont pas seuls iodés. J'ai constaté, par des recherches que j'ai poursuivies parallèlement, que l'iode existe d'une façon constante, et en quantités non négligeables, dans toutes les algues terrestres et d'eaux douces. Ces algues ne peuvent prendre leur iode que dans les eaux où elles vivent, et dès lors il faut se demander sous quelle forme se trouve cet iode, s'il existe aussi dans les eaux douces à l'état organique et, dans ce cas, s'il est resté en partie méconnu, comme dans des eaux de mer, par les chimistes qui ont tenté de l'y chercher et de l'y doser.

Je n'ai pas l'intention de faire de ce nouveau sujet une étude complète, je me bornerai seulement à prendre deux eaux de fleuve où l'on a déjà tenté de doser l'iode, les eaux de Seine et celles de Marne (1). Après les avoir filtrées sur porcelaine pour séparer les êtres organiques, j'ai dosé l'iode dans la partie recueillie sur biscuit, puis dans l'eau filtrée, après destruction de la matière organique par la potasse en fusion. J'ai trouvé par litre d'eau (2) :

	Iode des êtres organisés.	Iode soluble.	Iode total par litre.
	^{mgr}	^{mgr}	^{mgr}
Eau de Seine... ..	0,0025	0,0025	0,005
Eau de Marne... ..	0,0020	0,0011	0,0031

Ces eaux contiennent donc une très faible proportion d'iode en partie soluble : 5 milligrammes par tonne d'eau de Seine, 3 milligrammes par tonne d'eau de Marne (3). M. Chalin, vers 1852, avait avant moi affirmé la présence de l'iode dans les eaux fluviales et avait trouvé des quantités presque identiques aux miennes dans

(1) Voir *Comptes rendus* (1850 à 1855).

(2) On doit faire ces dosages sur 5 à 6 litres d'eau. Les eaux que j'ai étudiées ont été puisées par beau temps le 3 mai 1899, la première dans la Seine, à l'amont de Juvisy, la seconde en pleine rivière de Marne, au-dessus de Joinville.

(3) Quelque faible qu'elles soient, ces quantités de 5 milligr. et de 3 milligr. d'iode par tonne n'en représentent pas moins un poids énorme de cet élément lorsqu'on tient compte de la masse d'eau qui coule dans ces rivières. La Seine ayant à Juvisy un débit moyen de 80 mètres cubes à la seconde, c'est 344^m,6 d'iode qu'elle fournit par 24 heures. La Marne, pour un débit moyen journalier de 20 mètres cubes, fournit donc par jour 544^m,2 : c'est donc à total 399^m,8 ou environ 40 kilogr. d'iode qui s'écoulent chaque jour sous les ponts de Paris.

aux de Seine et de Marne prises aux environs de Paris. ne il opérât sur de l'eau simplement filtrée et qu'il ne repré- pas ses résidus par la potasse fondante pour détruire la ère organique, il s'ensuit que l'iode de ces eaux fluviales y est enu en grande partie à l'état soluble sous forme d'iodures ins ou terreux.

où provient l'iode des eaux douces. Il vient en partie de l'air, que nous avons vu que l'air de la mer perd sur les continents 2 treizièmes de son iode. Mais il vient surtout des terrains et roches sur lesquelles coulent les eaux de sources et de rivières. i signalé les iodures dans certains calcaires (calcaire à entroques terrains jurassiques des environs de Lyon; dolomie de Saxon, Savoie; calcaire myocène moyen de Saint-Jean-de-Védas, Montpellier, etc.). Mais il existe certainement et surtout dans errains primitifs, là où les micas et les roches micacées con- tent de nombreuses inclusions d'apatites chlorées, fluorées et inement iodées. On sait, en effet, que l'iode a été utilement uit, par l'industrie, des phosphorites qui ont ces apatites pour ne première et les émanations volcaniques qui sortent de errains, aussi bien que les eaux sulfureuses chaudes qui en rgent, contiennent elles-mêmes de l'iode.

importance de la détermination de petites quantités, dans l'air ans les eaux, d'un élément aussi actif que l'iode ne saurait de doute. Ce corps est indispensable à l'organisme et les plus es proportions lui suffisent. On sait que l'extirpation totale de ande thyroïde qui, chez l'homme, ne contient guère plus de illigrammes d'iode, est suivie des troubles rapidement mortels yxoedème, mais qu'il suffit de laisser au sujet opéré une tité insignifiante de cette glande pour maintenir les fonctions ales.

influence de si faibles proportions d'une matière organique sur le fonctionnement n'est pas en elle-même plus mysté- e que celle des quantités infinitésimales d'argent et de cuivre 'opposent à la vie de telles ou telles moisissures et de cer- s algues, ou de l'impondérable poids de zinc nécessaire, ès Raulin, au développement de l'aspergillus niger. Des faits ème ordre se reproduisent chez les êtres vivants à propos du ranèse, du fer, du fluor, etc. Il est donc nécessaire, lorsqu'il t des phénomènes physiologiques, d'en analyser les méca- es et les agents par les méthodes les plus délicates. Pour en tenir à l'iode, sa recherche doit être reprise dans les ents et dans les eaux, et plus particulièrement dans toutes les

eaux minérales, sulfureuses, chlorurées et ferrugineuses, la existence de l'iode organique a pu le faire méconnaître et ~~faire~~ les résultats.

N° 127. — Sur un nouvel hydrocarbure hexavalent, le méthylhexénine-2.3.5; par M. V. GRIGNARD.

Jusqu'à présent, en dehors des terpènes, les hydrocarbures la série C^7H^{12-4} ont été très peu étudiés, et si l'on considère particulier les hydrocarbures à la fois éthyléniques et acétyléniques les éniènes, deux seulement sont connus : le valylène (pentène 2-4) de Reboul et le diallylène (hexénine 1-5) de L. Henry.

Je me suis proposé de préparer quelques nouveaux termes cette série en appliquant la méthode générale de préparation hydrocarbures acétyléniques à des cétones ou à des aldéhydes sédant déjà une double liaison.

Mes premières recherches ont porté sur les cétones incomplètes obtenues par MM. Ph. Barbier et L. Bouveault en condensant les aldéhydes grasses avec l'acétone (*C. R.*, t. 118, p. 198, et t. 120, p. 11).

Méthylhexénine. — Sur 500 gr. de PCl_5 placés dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on fait tomber goutte à goutte 200 gr. de méthylhexénone 2.3.5. La réaction est immédiatement commencée, le mélange s'échauffe fortement, le perchlorure se dissout peu à peu et il se dégage abondamment de l'acide chlorhydrique. Quand toute la méthylhexénone est introduite, on achève la réaction en chauffant quelques instants au bain-marie; le liquide brunit fortement. On le verse sur de la glace, on rassemble à l'éther, on lave la solution éthérée au carbonate de soude. Après distillation de l'éther on fractionne le résidu sous pression réduite. On isole ainsi 1° une portion 80-90° sous 45 mm. bouillant assez nettement à 85° formée surtout par le dérivé monochloré $C^7H^{11}Cl$; 2° une portion 90-105° sous 45 mm. passant principalement à 94-99° et constituée presque exclusivement par le dérivé dichloré $C^7H^{10}Cl_2$; c'est la plus abondante. Cette seconde fraction a été chauffée avec un excès de potasse, en solution dans l'alcool méthylique, pendant 24 heures à l'ébullition. Au bout de quelques heures on percevait déjà nettement l'odeur alliée des carbures acétyléniques. Le produit de la réaction est traité par un grand excès d'eau; on extrait à l'éther et on lave à l'eau acétique puis au carbonate de soude. Après distillation de l'éther, on rectifie sous pression réduite et on obtient une portion 60-80° sous 80 mm. qui possède l'odeur alliée et précipite abondamment le réactif de Béal (nitrate

olution alcoolique saturée); au-dessus, on trouve surtout monochloré, puis des produits de polymérisation bouilloup plus haut et se résinifiant par refroidissement.

Le monochloré a été chauffé en autoclave, avec environ 100 grammes de potasse sèche, à 140-150° pendant 15 heures. À l'ouverture de l'autoclave, il n'y a pas de pression et il s'en dégage une forte odeur alliagée. On traite par l'eau, on décante, on lave à l'eau acétique, puis au bicarbonate de soude et l'on agite sous pression réduite. Il passe environ le tiers du produit à 80° sous 80 mm.; un autre tiers avant 110° sous 45 mm. et le reste est constitué par des résines.

Les fractions au-dessous de 80° sous 80 mm. ont été réunies et distillées sous pression ordinaire. La portion principale passe à 117-175 mm. mais elle contient encore un peu de chlore.

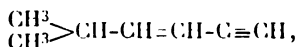
On la combine avec le chlorure cuivreux ammoniacal une combinaison jaune vif qui se sépare en caillots imprégnés d'huile. On les lave à l'eau tiède ammoniacale pour purifier par de simples lavages à l'eau tiède ammoniacale. Voici alors comment j'opère : je débarrasse les caillots de leurs eaux-mères par décantation, puis j'ajoute de l'alcool et un peu d'ammoniaque pour empêcher la précipitation du cuivreux; j'agite et immédiatement la combinaison se sépare en flocons faciles à essorer et à laver avec un alcool ammoniacal.

On n'a pas constaté au cours de cette opération de phénomène de duplication de la molécule, comme Glaser l'avait observé pour le phénylacétylène. La combinaison cuivreuse ainsi obtenue a été séchée dans le vide et a fourni à l'analyse les chiffres suivants :

Cu, 38.09 — calculé pour $(C^7H^9)_2Cu \cdot \frac{1}{2}H_2O$: Cu, 38.18. Elle se décompose vivement par l'action de la chaleur ou de quelques acides azotiques concentrés.

L'essai de Béhal donne de fines paillettes blanches, un peu solubles dans l'alcool et qui, après dessiccation dans le vide, contiennent comme dosage d'argent : Ag, 58.22 — calculé pour Ag_2O : Ag, 58.22.

La combinaison argentique détone par l'action de la chaleur. Les propriétés indiquées que le corps considéré est bien un acétylénique monosubstitué, et son mode de dérivation du 2,3,5-hexynone conduit à la formule



éthyl-2, hexène-3, inc-5.

Travail fait au laboratoire de chimie générale de l'Université de Lyon.)

N° 128. — Sur le méthylhepténine-2.4.6 et le méthylheptatriène-2.4.5.6; par M. V. GRIGNARD.

Ces deux hydrocarbures ont été préparés à partir de la méthylhepténone synthétique de MM. Ph. Barbier et L. Bouveault (*C. R.* t. 118, p. 198).

Sur 220 gr. de perchlorure de phosphore on fait tomber peu à peu 1 mol. (114 gr.) de méthylhepténone synthétique. L'opération marche absolument comme avec la méthylhexénone et on la conduit de la même manière.

Le produit obtenu, rectifié sous pression réduite, passe en majeure partie et sans décomposition de 70 à 85° sous 10 mm. Cette portion constitue un liquide assez mobile, faiblement coloré en jaune et dont l'odeur rappelle celle de la cétone initiale; elle paraît formée de deux isomères de formule $C^8H^{13}Cl$, dont l'un bout à 72-75° sous 10 mm. et l'autre vers 80° sous la même pression. On obtient en outre une portion 90-105° sous 10 mm. beaucoup moins importante et constituée surtout par le dérivé $C^8H^{14}Cl$.

La première portion a été chauffée en autoclave à 110-150° pendant vingt heures avec trois fois son poids de potasse à la chaux dissoute dans l'alcool méthylique.

À l'ouverture de l'autoclave, il se dégage une forte odeur alliée. On traite par l'eau, on extrait à l'éther et on lave à l'eau acétique puis au carbonate de soude. L'éther chassé, on sépare dans une première distillation tout ce qui passe au-dessous de 80° sous 45 mm.

Les produits supérieurs, rectifiés dans les limites où distillait le dérivé monochloré, sont chauffés de nouveau avec de la potasse alcoolique et ainsi de suite jusqu'à extinction.

Les portions inférieures réunies sont redistillées à la pression ordinaire et l'on sépare ainsi une portion 120-140° qui précipite abondamment le chlorure cuivreux ammoniacal et le nitrate d'argent en solution alcoolique.

J'ai été obligé d'achever cette distillation dans le vide par suite de la décomposition de produits chlorés qui accompagnent l'hydrocarbure et j'ai obtenu ainsi une deuxième portion passant seulement à 79-82° sous 80 mm., mais précipitant beaucoup moins les deux réactifs précédents.

Elle est cependant très riche en hydrocarbure, car l'analyse indique une teneur en C de 84,95 0/0, la formule C^8H^{12} exige 88,89. Il y avait donc lieu de supposer que cette fraction est

out constituée par un isomère de l'hydrocarbure précédent, et en effet ce que l'expérience a vérifié.

La portion 120-140°, redistillée plusieurs fois, passe surtout à 129° sous 750 mm. Elle donne avec le chlorure cuivreux ammoniacal un précipité jaune vif, que j'ai purifié par agitation dans un mélange d'alcool et d'ammoniaque, sans constater aucun phénomène d'oxydation, et dont le dosage de cuivre a donné : 35,60 — calculé pour $(C^8H^{11})_2Cu^2 + H^2O$: Cu, 35,20.

Comme celle du méthylhexénine, cette combinaison cuivreuse agit vivement lorsqu'on la chauffe ou qu'on l'arrose de quelques gouttes d'acide azotique concentré.

Avec le réactif de Béal, on obtient des paillettes blanches très un peu solubles dans l'alcool et qui jaunissent assez vite à l'action de la lumière. Ce composé détone quand on le chauffe ; après dessiccation dans le vide, il a fourni à l'analyse les chiffres suivants : Ag, 56,28 — calculé pour $C^8H^{11}Ag.AzO^3Ag$: Ag, 56,10. Il résulte des propriétés indiquées, des analyses précédentes et du mode de préparation, que le corps considéré répond à la formule $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} > CH-CH^2-CH=CH-C \equiv CH$, c'est le méthyl-2-heptène-1.

6.

La portion 79-82° sous 80 mm. signalée plus haut a été débarrassée du carbure acétylénique vrai qu'elle contenait, par traitement au chlorure cuivreux ammoniacal et, pour que cette réaction fût aussi complète que possible, j'ai ajouté au chlorure cuivreux ammoniacal un peu d'ammoniaque et de l'alcool ordinaire en quantité suffisante pour dissoudre totalement la portion huileuse. Après filtration des flocons jaunes formés, on précipite les eaux-mères par un excès d'eau, on extrait à l'éther et on lave la solution étherée plusieurs fois à l'eau pure. Le résidu de la distillation de l'éther passe en entier de 77 à 82° sous 80 mm., c'est-à-dire que le point d'ébullition ne s'est pas sensiblement modifié.

Le liquide ainsi obtenu possède une odeur forte, alliée, plus agréable que celle du méthylhepténine-2.4.6 ; il ne précipite pas le chlorure cuivreux ammoniacal, ni le réactif de Béal, mais donne au bout de quelques instants, avec le bichlorure de mercure, en solution hydroalcoolique, un précipité blanc.

Je l'ai chauffé pendant six heures à 110-120° en tube scellé avec du potassium. À l'ouverture, il s'est produit un fort dégagement d'hydrogène. Le tube contenait relativement peu de liquide et, à côté de potassium inaltéré, une poudre grenue assez abondante, soluble dans l'éther anhydre et décomposable par l'eau : c'était

le dérivé potassé du méthylhepténine. En effet, après avoir séparé le potassium, j'ai traité par l'eau, rassemblé à l'éther et la solution étherée à l'eau acétique, puis au carbonate de soude. J'ai ainsi trouvé, à côté de produits de polymérisation abondants, une portion 73-76° sous 80 mm. qui précipite très abondamment le réactif de Béhal, et cette combinaison argentique possède la même composition que celle analysée plus haut.

Il résulte de ces faits que le corps bouillant à 79-82° sous 80 mm. est un hydrocarbure acétylénique bisubstitué ou allénique, isomère du méthylhepténine-2.4.6; mais la simple inspection de la formule du méthylhepténine montre qu'il ne peut donner naissance à un hydrocarbure acétylénique bisubstitué sans un déplacement simultané de la double et de la triple liaison.

L'hypothèse la plus vraisemblable est donc celle du carbure allénique qui répond alors à la formule $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH}-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$, c'est le méthyl-2-heptatriène-4.5.6.

(Travail fait au laboratoire de chimie générale de l'Université de Lyon.)

N° 129. — Relations entre les points de fusion et les poids moléculaires des acides normaux de la série oxalique; par M. G. MASSOL.

En examinant les relations qui existent entre les points de fusion et les poids moléculaires de 25 acides normaux de la série grasse (1), j'ai pu généraliser l'observation de Baeyer et montrer que ces acides forment deux séries très nettement différenciées, l'une correspondant aux acides à nombre pair, l'autre aux acides à nombre impair d'atomes de carbone; chaque acide de la série paire fondant à une température plus élevée que ses deux homologues, immédiatement inférieur ou supérieur de la série impaire.

De plus, en construisant les courbes des points de fusion en fonction des poids moléculaires, j'ai montré que les deux courbes étaient très régulières et que toutes deux passaient par un *minimum*, puis tendaient vers un *maximum* (contrairement à ce que l'on observe pour les densités et les points d'ébullition).

Je rappellerai que pour les acides à nombre impair d'atomes de carbone, le minimum correspond à $-58^{\circ},5$ (acide valérique normal en C^5), et pour les acides à nombre pair à -2° (acide caproïque normal en C^6), peu différent d'ailleurs de -4° (acide butyrique

(1) Bull. Soc. chim. (3), t. 13, p. 865.

en C⁴). — J'ai été ainsi amené à rechercher s'il existait une semblable pour les diacides normaux de la série oxalique. R (1) a signalé depuis longtemps (1878) une régularité très remarquable dans la variation des points de fusion des acides de la série et il a publié le tableau suivant :

oxalique.....	180°	C ⁵ ac. pyrotartrique.....	97°
malonique.....	148	C ⁷ ac. pimélique.....	103
glutarique.....	140	C ⁹ ac. azélaïque.....	106
adipique.....	127	C ¹¹ ac. brassylique.....	108

Il a conclu 1° que ces acides forment deux séries; — 2° que pour les acides de la série paire, les points de fusion s'abaissent et que le poids moléculaire s'élève; — 3° que, au contraire, pour la série impaire, le point de fusion s'élève avec le poids moléculaire.

Plus tard, Henry (2) a repris le même travail pour les cinq premières seulement et a publié le tableau suivant :

oxalique.....	212°	C ³ ac. malonique.....	132°
malonique.....	180	C ⁵ ac. pyrotartrique.....	97,5
adipique.....	148		

Il conclut « que, dans l'une et l'autre série, la fusibilité suit la même marche et varie en sens inverse du poids moléculaire », ce qui concorde avec l'observation de Baeyer pour la série paire. *qui est l'inverse des conclusions de Baeyer pour la série*

impaire. En réalité, il existe pour la série impaire des homologues normaux. Pour la série oxalique, une relation identique à celle que j'ai trouvée pour les acides gras normaux, c'est-à-dire que l'augmentation du poids moléculaire amène tout d'abord un abaissement du point de fusion, qu'il se produit un *minimum*, et qu'ensuite les points de fusion s'élèvent en même temps que le poids moléculaire. Ce fait est montré par le tableau suivant :

oxalique.....	212°	C ³ ac. malonique.....	132°
malonique.....	180	C ⁵ ac. glutarique.....	97
adipique.....	148	C ⁷ ac. pimélique n.....	103
stéarique.....	140	C ⁹ ac. azélaïque n. (3)....	117,5
oléique.....	127		

Il peut être représenté par un diagramme.

1. RER, D. ch. G., t. 40, p. 1286.

2. RY. Comptes rendus, t. 400, p. 60.

Le point de fusion de l'acide azélaïque de Laurent et Arpp qui fond à 106° n'est pas normal; celui obtenu par la méthode de synthèse de Toennies fond à 117-118°.

Il est intéressant de remarquer que le minimum correspond l'acide en C⁵ (ac. glutarique), et j'ai signalé le même fait pour les acides de la série grasse (le minimum en C⁵, ac. valérique normal).

Quant aux acides de la série paire, l'on ne connaît que les premiers termes correspondant à la partie descendante de la courbe. L'acide sébacique est même trop bas, peut-être n'est-il pas normal ainsi que semblerait l'indiquer son dédoublement en ac. adipique et ac. succinique sous l'influence de l'acide nitrique.

Conclusions. — Pour ces neuf acides : 1° chaque terme de la série paire fond à une température plus élevée que ses deux homologues immédiatement inférieur ou supérieur de la série impaire ; 2° la série impaire accuse nettement un point de fusion minimum pour l'acide en C⁵, ainsi que cela se produit pour les acides normaux.

N° 130. — Relations entre les points de fusion et les poids moléculaires des acides non normaux de la série oxalique par M. G. MASSOL.

L'on connaît un assez grand nombre de diacides non normaux appartenant à la série oxalique. — Par des recherches bibliographiques aussi complètes que possible, j'ai pu relever 54 acides pour lesquels on a indiqué les points de fusion. La plupart ont été obtenus par synthèse, l'on connaît leur formule de constitution ; cependant il est difficile d'établir des relations entre leurs propriétés physiques, car il n'en est qu'un petit nombre de comparables entre eux, à cause des nombreuses isoméries (ainsi il y a 22 acides en C⁷, homologues de l'acide pimélique normal) et la différence de constitution entraîne des variations considérables dans le point de fusion :

1° Soit que la chaîne latérale se trouve fixée sur un carbone ou moins éloigné de l'un des carboxyles :

Exemple :

Ac. α -méthyl-adipique	+64°	α -méthyl-glutarique
Ac. β -méthyl-adipique	+95	β -méthyl-glutarique

2° Soit que la chaîne latérale se trouve constituée par un hydrocarbure normal ou non normal :

Exemple :

Ac. amyl-normal-malonique	+82°	Ac. propyl-normal-succinique
Ac. iso-amyl-malonique	+97	Ac. iso-propyl-succinique

• Soit enfin, dans le cas des acides à plusieurs chaînes latérales, les substitutions soient effectuées sur le même carbone ou sur des carbones différents :

Exemple :

Ac. diméthyl-succinique symétrique $\alpha\beta$ +194°

Ac. diméthyl-succinique non symétrique $\alpha\gamma$... +111

Il résulte de ces considérations que les acides réellement comparables, formant une série homologue, doivent avoir une constitution moléculaire rigoureusement identique; or, sur les 54 acides de ce groupe, il n'en est qu'un petit nombre qui répondent aux conditions indiquées ci-dessus, et les séries homologues connues sont fort incomplètes.

La série qui renferme le plus grand nombre de termes est celle des acides maloniques mono-substitués à chaîne latérale normale; on connaît les 6 termes suivants :

	Point de fusion.	
	Série paire.	Série impaire.
C ¹ ac. méthyl-malonique	130°	"
C ² ac. éthyl-malonique	"	111°5
C ³ ac. n.-propyl-malonique	93,5	"
C ⁴ ac. n.-butyl-malonique	"	98,5
C ⁵ ac. n.-pentyl-malonique	82	"
C ⁶ ac. (α -phényl et β -benzyl seuls connus).	"	"
C ¹⁰ ac. heptyl-malonique	97,5	"

Malgré leur petit nombre, l'on peut observer que ces acides forment deux séries : l'une comprenant les acides à nombre pair, entre les acides à nombre impair d'atomes de carbones.

La série impaire, ne renfermant que deux termes, est trop incomplète pour que l'on puisse en tirer quelques conclusions; il n'en est pas de même pour la série paire.

Cette série renferme assez de termes pour que l'on observe le minimum que j'ai signalé pour les monoacides normaux et les diacides normaux. Je ferai, en outre, cette remarque intéressante que le minimum correspond à l'acide pentyl-malonique, qui renferme 4 atomes de carbone dans la chaîne latérale. Or, l'acide gras normal qui fond à la température la plus basse est l'acide valérique en C⁵, et le diacide normal qui fond à la température la plus basse est l'acide glutarique également en C⁵. Il y a là un rapprochement assez curieux, mais il faudrait avoir un plus grand nombre d'exemples pour tirer une conclusion de ces faits et déterminer l'influence de la chaîne latérale sur la variation du point de fusion;

malheureusement, les autres séries d'acides homologues ne renferment qu'un trop petit nombre de termes connus.

On peut encore faire une autre observation : chaque acide de la série paire fond à une température plus basse que ses deux homologues immédiatement supérieur et inférieur de la série impaire ; il en résulte que la courbe des points de fusion des acides pairs passe au-dessous de celle des acides impairs et qu'elle contient l'acide fondant à la plus basse température, tandis que l'on observe précisément le contraire pour les acides gras et les acides normaux : le minimum correspond à un acide de la série impaire.

Ainsi que je l'ai dit plus haut, les autres séries d'acides homologues à chaîne latérale normale ne renferment qu'un petit nombre de termes actuellement connus ; ainsi, pour les acides succinique et glutarique, l'on ne connaît que les termes suivants :

C ⁵ ac. méthyl-succinique.	+112°	
C ⁶ ac. éthyl-succinique..	+ 98	ac. méthyl-glutarique.... +112
C ⁷ ac. n.-propyl-succin..	+ 91	ac. éthyl-glutarique..... +104

Il en est de même pour les séries d'acides renfermant le même radical hydrocarboné en chaîne latérale et dans la même position :

C ⁴ ac. méthyl-malonique.	+130°	
C ⁵ ac. méthyl-succinique.	+112	ac. éthyl-malonique.... +122
C ⁶ ac. α -méthyl-glutarique	+ 77	ac. éthyl-succinique.... +104
C ⁷ ac. α -méthyl-adipique.	+ 64	ac. α -éthyl-glutarique.. +104

ou enfin, pour les acides renfermant deux substitutions identiques dans des positions identiques :

C ⁵ ac. diméthyl-malonique.....	185°
C ⁶ ac. $\alpha\alpha$ -diméthyl-succinique.....	140
C ⁷ ac. $\alpha\alpha$ -diméthyl-glutarique.....	85

Dans ces cinq séries, le point de fusion s'abaisse, tandis que le poids moléculaire s'élève ; il serait intéressant de déterminer quels termes se produisent le minimum et de constater le relèvement du point de fusion qui doit se produire ensuite pour les termes plus élevés de ces séries.

Conclusions. — Dans les séries organiques homologues les points d'ébullition croissent avec les poids moléculaires, il n'en est pas de même pour les points de fusion, au moins en ce qui concerne les acides normaux de la série grasse et les diacides de la série oxalique.

Chaque groupe de ces acides forme deux séries parallèles, l'une à nombre pair d'atomes de carbone, l'autre à nombre impair (ce qui est général et se retrouve dans les hydrocarbures, les éthers, les amides, les diamines, etc.), et dans chacune de ces séries, le point de fusion commence par s'abaisser, atteint un minimum, puis se relève pour tendre vers un maximum qui paraît être pour les acides de la série grasse vers le terme en C^{27} .

Quant au minimum, il correspond au terme en C^5 pour les monoacides et les diacides normaux et aux termes renfermant le radical hydrocarboné en C^5 en chaîne latérale pour les acides ioniques substitués.

Il est probable que le fait est général et qu'il a son origine dans les propriétés des hydrocarbures normaux. On sait que, pour ceux-ci, le point de fusion augmente régulièrement depuis C^2 jusqu'à C^{24} , mais le minimum, s'il existe, doit correspondre au premier terme; malheureusement, les premiers termes de la série ne se voient qu'à de très basses températures et leur point de fusion n'est pas encore connu.

N° 131. — Sur l'alcool furfurique; par M. G. ANDRÉ

L'alcool furfurique $C^5H^6O^2$ était, avant le travail de L. von Tollens et B. Tollens (*Liebig's Annalen*, t. 272, p. 291; 1892), un corps peu connu et dont il était difficile de préparer de grandes quantités. D'ailleurs, cet alcool, obtenu par les anciens procédés, n'était le plus souvent impur et spontanément altérable au bout de quelques heures. Ce liquide, incolore au moment de sa production, brunissait ultérieurement en abandonnant des corps résineux; il contenait du reste fréquemment une plus ou moins grande quantité de furfurol.

MM. Berthelot et Rivals [*Ann. Chim. Phys.* (4), t. 7, p. 37; 1866] ayant déterminé récemment la chaleur de formation du furfurol et celle de l'acide pyromucique, je me suis efforcé d'obtenir l'alcool furfurique aussi pur que possible pour compléter l'étude des relations thermiques de cette intéressante série. A ce propos, je ferai connaître quelques détails de cette préparation.

J'ai d'abord préparé cet alcool par l'ancien procédé dû à Hugo Liebig (*Liebig's Annalen*, t. 239, p. 174; 1887) qui consiste à mettre du furfurol (10 à 15 gr. à la fois) au contact de la potasse aqueuse concentrée, employée sans excès. Ce mélange s'échauffe et se prend en une masse rougeâtre au bout de quelques minutes. On

dissout dans l'eau le magma qui renferme de l'alcool furfurique du pyromucate de potassium et du furfurol inattaqué; on sature par CO_2 et l'on épuise à l'éther. J'avais pris le parti, pour aller le moins possible le produit, de chasser l'éther à basse température dans le vide, puis, sitôt que le thermomètre montait à 60° , rectifier plusieurs fois à point fixe sous pression réduite. J'ai obtenu dans une première préparation un liquide incolore bouillant à $87-89^\circ,5$ ($H=28$ mm.) et donnant à l'analyse : C, 61 H, 6.13; — calculé pour $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$: C, 61.22; H, 6.12.

Ce liquide donnait encore la réaction du furfurol quand on traitait par l'acétate d'aniline, alors que l'alcool pur ne fournissait de coloration. J'ai cependant opéré la combustion de ce produit dans la bombe calorimétrique; deux expériences m'ont donné la chaleur de combustion de 1 molécule $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$: $598^{\text{Cal}},602$ à volume constant; la moyenne est de $600^{\text{Cal}},86$.

Une deuxième préparation m'a fourni, après fractionnement dans le vide ($H=24^{\text{mm}},3$), un liquide bouillant à $83^\circ,5-84^\circ,8$ donnant à l'analyse : C, 60.47; H, 6.09.

Ce produit a été redistillé à la pression ordinaire ($H=751$ mm); il bouillait à $168-169^\circ$ et a fourni à l'analyse les chiffres suivants : C, 61.24; H, 5.97.

Sa chaleur de combustion moléculaire m'a donné : $607^{\text{Cal}},614$, $614^{\text{Cal}},24$, moyenne = $609^{\text{Cal}},33$.

Une troisième préparation m'a fourni un liquide bouillant, après deux rectifications dans le vide ($H=47$ mm.), à $98^\circ,5-99^\circ,5$; l'analyse a donné : C, 60.99; H, 6.50.

Sa chaleur de combustion moléculaire a été trouvée de 60 et $603^{\text{Cal}},3$, moyenne = $606^{\text{Cal}},3$.

J'ai distillé ensuite ce liquide de la troisième préparation sous pression ordinaire ($H=759^{\text{mm}},3$); il bouillait à $167^\circ,5-168^\circ,3$; il donnait à l'analyse : C, 61.36; H, 6.30.

Sa chaleur de combustion est de $603^{\text{Cal}},2$ et $605^{\text{Cal}},2$; moyenne = $604^{\text{Cal}},2$.

Tous ces produits contenaient des traces de furfurol, ainsi l'indiquait la réaction de l'acétate d'aniline; ils se dissolvaient facilement dans l'eau.

J'ai alors utilisé le mode de préparation de L. von Willmann (loc. cit.): 35 cc. de soude dissous dans 70 cc. d'eau sont additionnés, en refroidissant, de 70 cc. de furfurol. On ajoute ensuite de l'eau pour dissoudre le magma qui s'est formé et on sature par CO_2 . On chauffe à 140° au bain d'huile dans un récipient à vapeur d'eau.

liquide distillé est traité par K^2CO^3 qui sépare une couche usée que l'on sèche sur K^2CO^3 sec et que l'on rectifie : l'alcool nu est sensiblement pur. Le produit que j'ai obtenu dans une labile préparation a été fractionné dans le vide; il bouillait que en totalité à $74-74^{\circ},5$ ($H=17$ mm.) et à $168^{\circ},5-169^{\circ},5$ ($H=752$ mm.); il ne donnait pas de coloration avec l'acétate line. Son analyse a fourni les chiffres suivants : C, 60.87; 10.

éparé depuis deux mois, il n'est pas encore altéré.

chaleur de combustion a été trouvée de $611^{Cal},39$ et $613^{Cal},61$; $\Delta H = 612^{Cal},5$ à volume constant, soit, à pression constante, $617,8$: c'est le chiffre que j'adopterai définitivement.

On a donc, pour la chaleur de formation de l'alcool furfurique, ΔH , à partir des éléments :

$$\text{Alcool} + H^6 + O^2 = 5 \times 91,3 + 3 \times 69,0 - 612,78 = +65^{Cal},72.$$

furfurol donne (Berthelot et Rivals) : $C^5 + H^4 + O^2$ dégage $+49^{Cal},7$; l'aldéhyde pyromucique : $C^5 + H^4 + O^2$ dégage $+115^{Cal},4$. La différence entre l'aldéhyde et l'alcool est de $+16^{Cal},02$; entre l'alcool et l'acide elle est de $49^{Cal},68$.

On compare maintenant les chaleurs de formation de l'acide furfurique, de l'aldéhyde benzoïque et de l'alcool benzylique :

Acide benzoïque, $C^7 + H^6 + O^2$ dégage	$+91,2^{Cal}$
Aldéhyde, $C^7 + H^6 + O$ dégage	$+25,4$
Alcool benzylique, $C^7 + H^8 + O$ dégage	$+40,8$

la différence entre l'aldéhyde et l'alcool est de $15^{Cal},4$, entre l'aldéhyde et l'acide de $53^{Cal},4$. Les écarts sont du même ordre que la série furfurique. De même, entre l'acide glycolique et l'alcool : $160,4 - 112,3 = 48,1$.

Or les composés en C^5 de la série grasse on a :

Alcool amylique de fermentation, $C^5 + H^{12} + O$ dégage	$+91,6^{Cal}$
Alcool, $C^5 + H^{10} + O$ dégage	$+71,3$
Différence	$+17,3$

l'alcool isovalérique $C^5 + H^{10} + O^2$ dégage $+142^{Cal},5$; la différence entre l'acide et l'alcool est de $50^{Cal},9$. On constate donc les mêmes écarts que plus haut.

la formation de l'arabite $C^5 + H^{12} + O^2$ dégage $+273^{Cal},5$; celle de la rabinose $C^5 + H^{10} + O^2$ dégage $+259^{Cal},4$, différence $+14^{Cal},1$.

Ces relations sont donc les mêmes pour tous les composés que nous comparons ici.

MM. Berthelot et Rivals ont comparé l'arabinose au furfural, montrant que la différence entre leurs chaleurs de formation est égale à $259,4 - 49,7 = 209,7$, c'est-à-dire sensiblement la chaleur qui répond aux $3H^2O$ éliminés (207). Si l'on compare de même l'arabite à l'alcool furfurique, on trouve que l'arabite diffère de l'alcool furfurique par $3H^2O$. Si de la chaleur de formation de l'arabite, $273^{Cal},5$, on retranche la chaleur de formation de $3H^2O$ soit 207^{Cal} , on trouve $66^{Cal},5$, c'est-à-dire presque exactement la chaleur de formation, à partir des éléments, de l'alcool furfurique. La transformation de l'arabite en alcool furfurique donne donc lieu à un phénomène thermique à peu près nul, précisément comme la transformation de l'arabinose en furfurol.

J'ajouterai aux données qui précèdent la chaleur de dissolution dans l'eau de l'alcool furfurique : elle est, vers 13° , de $+0^{Cal}$. Celle du furfurol, d'après mes expériences, est presque nulle — $0^{Cal},075$.

J'ai également déterminé la chaleur spécifique moyenne de l'alcool furfurique entre 90 et 14° ; cette chaleur est égale à $0,4$. On a donc, pour la chaleur moléculaire, $49^{Cal},5$. La chaleur spécifique moyenne du furfurol entre 80 et 14° m'a donné $0,4$. La chaleur moléculaire est donc égale à $38^{Cal},5$. La différence entre les chaleurs moléculaires moyennes de l'alcool et de l'aldehyde furfurique, entre les mêmes limites de température, est de 11 .

N° 132. — Sur les carbimides aromatiques; par M. Henri VITTENET.

Les carbimides ou isocyanates aromatiques sont pour la plupart inconnus. M. Hugo Richter (1), dans le but de les préparer, a longuement mais imparfaitement étudié l'action du phosgène sur les bases aromatiques substituées. Il essaya d'appliquer à l'aniline, aux anilines bromées et nitrées, la méthode qui a servi à Henrich pour la préparation de la phénylcarbimide. Pour cela, il fit passer un courant de gaz $COCl_2$ au sein des bases maintenues en fusion. Chaque fois, il y eut carbonisation de la masse et formation d'une petite quantité d'urée. Il obtint un résultat identique en chauffant, en tube scellé, une dissolution benzénique de la base avec le chlorhydrate de la base.

(1) *Dissertation*. Bâle, 1893.

prit la diurée formée qu'il chauffa, en tube scellé, avec ce cas seulement, il obtint des traces de carbimide. qu'il proposa la méthode suivante, pour préparer les : faire passer un courant de gaz chloroxycarbonique à solution benzénique des bases aromatiques. M. Richter i les para- et méta-bromophénylcarbimides, avec de dements (16 0/0 de la metabromaniline employée), fut impossible d'appliquer ce procédé aux nitranilines, la préparation des carbimides correspondantes; c'est ce nit l'occasion de dire dans les conclusions de sa thèse, de la métanitrophénylcarbimide, que ce corps ne lui devoir exister à l'état pur.

naphtylamines, la méthode de Hentschel donne également mauvais résultats, parce que les chlorhydrates de ces sublimant facilement, ne tardent pas à obstruer le col de ce qui rend cette préparation difficile et dangereuse et grave inconvénient d'en diminuer beaucoup les rendements ce cas, et pour ces multiples raisons, M. Richter l'une façon générale, pour la préparation des carbimides es, la méthode d'Hoffman, qui consiste à distiller les aromatiques correspondantes en présence de l'anhydride ue.

nmes arrivés à préparer tous ces corps, en faisant agir, conditions particulières, une solution toluénique d'oxy- carbone sur une solution benzénique de base aromatique, le procédé de préparation s'applique dans tous les cas, et immédiatement des produits purs avec de très bons rendements.

solvons 5 gr. de la base aromatique dans 100 ou 150 cc. , suivant sa solubilité, et nous versons le mélange ainsi à peu et en agitant, dans 50 gr. d'une solution de le toluène à 20 0/0. Aucune élévation de température uit. Il se forme immédiatement un précipité cristallin de te de la base. Nous ajoutons à nouveau 50 gr. de la : COCl_2 , puis nous chauffons le tout, à une ébullition ée, au réfrigérant ascendant, jusqu'à dissolution totale ée. Si au bout de 20 à 25 minutes ce point n'est pas is ajoutons à nouveau 10 gr. environ de la solution de façon à maintenir pendant tout le temps de la réaction, cès de COCl_2 par rapport au chlorhydrate de la base. dissolution est complète, ce qui est réalisé au bout de : environ, nous renversons le réfrigérant et nous dis-

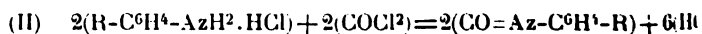
tillons dans le vide, au bain-marie, le mélange de benzène et de toluène, jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. Il reste alors dans le ballon un liquide brunâtre, à odeur irritante, qui est la carbimide presque pure. Si, par refroidissement, elle se prend en masse, la purifie pour l'analyser, en la faisant cristalliser au sein de la ligroïne; si elle reste liquide à la température ordinaire, on distille sous pression réduite.

En opérant comme nous venons de l'indiquer, c'est-à-dire et notamment en présence d'un excès de COCl_2 , on n'a pas à craindre la formation de carbamide; seule, la carbimide prend naissance et suivant le même processus, dans tous les cas, savoir :

1° Précipitation de deux molécules de chlorhydrate de la carbimide employée, avec formation d'une molécule de carbimide condensée ;

2° Transformation sous l'influence prolongée de la chaleur en présence d'un excès de COCl_2 , de ce chlorhydrate en carbimide.

C'est ce qui nous permet de traduire ces réactions, d'une façon générale, par les deux équations suivantes :

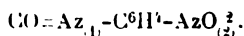


Nous étudierons dans ce mémoire les nitrophényl- et les nitrotolyl-carbimides ainsi que les nitrophényl- et les nitrotolyl-carbamates d'éthyle qui en dérivent.

Nitrophénylcarbimides.

Les nitrophénylcarbimides sont connues. Elles ont été préparées par MM. Swartz (1) et Otto Folin (2) en faisant réagir l'éthylate de sodium sur les dérivés ortho-, méta-, et para-nitrés de la carbimide bromée. Nous avons obtenu ces mêmes corps par l'action de COCl_2 sur les nitranilines dans les conditions que nous avons indiquées plus haut.

Nitro 2-phénylcarbimide. — Petites aiguilles jaune clair, facilement solubles dans le benzène, le toluène, le chloroforme, l'éther, la ligroïne bouillante, fondant à 37-38° et répondant à la formule

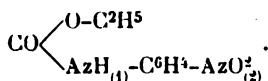


Nitro 2-phénylcarbamate d'éthyle. — On met en présence une molécule du corps précédent et une molécule d'alcool absolu

(1) *Am. chem. Journ.*, 1897, t. 19, p. 295-319.

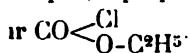
(2) *Ibid.*, 1897, t. 19, p. 323-352.

s'échauffe; une réaction se déclare, on attend que tout le surplus de chaleur ait cessé, puis on fait cristalliser le produit dans l'alcool à 95° bouillant. On obtient ainsi de petites cristaux jaunes clairs, fondant à 56°, facilement solubles dans le benzène et la ligroïne, plus difficilement dans l'éther. Ce corps répond à la formule :

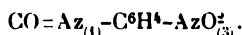


l'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr}, 1732; fondant, 56,8 à 57,2; pression 749^{mm},5 à 17° — soit en centièmes, Az, 13,75 — calculé : Az, 13,39.

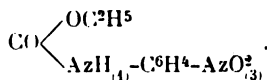
M. Dolph (1) prépara ce corps en faisant réagir l'orthonitro-



3-phénylcarbimide. — Lamelles blanches facilement fondantes dans le benzène, le toluène, le chloroforme, l'éther, la ligroïne bouillante, fondant à 49-50° et répondant à la formule :



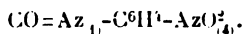
3-phénylcarbamate d'éthyle. — Le corps précédent se combine avec l'alcool absolu molécule à molécule, avec dégagement d'acide urique, pour donner le nitro 3-phénylcarbamate d'éthyle, correspondant à la formule :



présente sous la forme de petites aiguilles jaunes fondant à 56-57°.

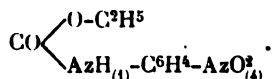
Ce corps a été préparé par MM. Curtius et Rudenhausen (2) par action de l'alcool éthylique sur la méthanitrobenzazide.

4-phénylcarbimide. — Cristaux blancs, facilement solubles dans le benzène, le toluène, l'éther, le chloroforme, la ligroïne et le benzène, fondant à 56-57°, et répondant à la formule :



4-phénylcarbamate d'éthyle. — Petites aiguilles jaunes fondant à 124-125°, obtenues comme les carbamates précédents en faisant réagir la carbimide correspondante sur l'alcool éthylique.

éthylque absolu. Ce corps cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune clair, facilement solubles dans le benzène, l'éther, et sensiblement insolubles dans la ligroïne même bouillante. Il fond à 124-125° et répond à la formule :

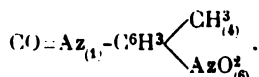


MM. Curtius et Rudenhausen l'obtinrent par action de l'acide éthylque sur la paranitrobenzazide.

Nitrotolylcarbimides.

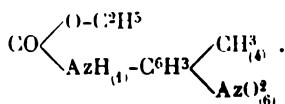
Ces corps sont inconnus. Nous les avons tous préparés facilement et avec de très bons rendements, par le procédé qui nous a permis d'obtenir leurs homologues inférieurs, c'est-à-dire en faisant réagir COCl^2 en excès sur les nitrotoluidines.

Nitro 6-méthyl 4-phénylcarbimide. — S'obtient par action de COCl^2 en excès sur la nitro 3-toluidine 1:4. Petites aiguilles jaunes, fondant à 57-58°, solubles dans le benzène, le toluène, le chloroforme, l'éther, peu solubles dans la ligroïne froide, davantage dans la ligroïne bouillante. Ce corps répond à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},3538; Az, 48^{cc},5 à 17°; pression, 745^{mm},3 à 17° — soit en centièmes, trouvé : Az, 15,47 — calculé : 15,73.

Nitro 6-méthyl 4-phénylcarbamate d'éthyle. — On verse avec précaution, une molécule d'alcool absolu sur une molécule de la carbimide précédente, qu'on a eu soin de pulvériser finement. Le mélange s'échauffe; la réaction est instantanée. On obtient ainsi une masse jaune amorphe, que l'on fait cristalliser dans l'alcool éthylque à 95° chaud. Cette solution alcoolique abandonnée par refroidissement de belles aiguilles prismatiques, jaune ambre, fondant à 63°, très solubles dans le benzène, l'éther, moins solubles dans la ligroïne, insolubles dans l'eau froide, mais sensiblement solubles dans l'eau bouillante. Ce corps répond à la formule :



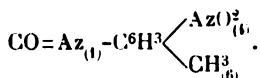
yse nous a donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.
.....	0,2347 ^{gr}	0,2707 ^{gr}	0,4587 ^{gr}	0,2650 ^{gr}
.....	25 ^{cc} , 5 à 17°	29 ^{cc} , 8 à 18°	"	"
ion.....	757 ^{mm} à 17°	756 ^{mm} , 5 à 17°	"	"
.....	"	"	0,9045	0,5250
.....	"	"	0,2255	0,1365

entièmes :

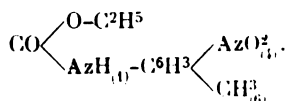
Trouvé.				
	I.	II.	III.	IV.
.....	12.51	12.61	"	"
.....	"	"	53.78	54.03
.....	"	"	5.46	5.72
				Calculé.
				12.50
				53.57
				5.35

4-méthyl 6-phénylcarbimide. — S'obtient par action de n excès sur la nitro 5-toluidine 1:2. Petites aiguilles piques, jaune clair, fondant à 127°, solubles dans le , le toluène, l'éther, le chloroforme, la ligroïne bouillante dant à la formule :



yse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},2480 : ,7 à 15°; pression, 749^{mm},2 à 15° — soit en centièmes, Az, 16.10 — calculé : Az, 15.73.

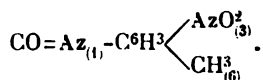
4-méthyl 6-phénylcarbamate d'éthyle. — Le corps pré-e combine avec l'alcool absolu molécule à molécule pour e nitro 4-méthyl 6-phénylcarbamate d'éthyle, qu'on obtient, allisation dans l'alcool à 95°, en petites aiguilles jaune clair à 127°, assez solubles dans le benzène, l'éther bouillant, ment insolubles dans la ligroïne, même bouillante, et dans ide, mais solubles dans l'eau bouillante. Ce corps répond ule :



yse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},2705; ,1 à 14°; pression, 736^{mm},5 à 14° — soit en centièmes, Az, 12.64 — calculé : Az, 12.50.

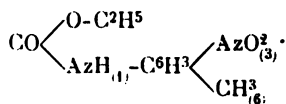
3-méthyl 6-phénylcarbimide. — S'obtient par action de n excès sur la nitro 4-toluidine 1:2. Petites aiguilles

blanches, fondant à 48-49°, solubles dans le benzène, le toluène, l'éther, le chloroforme, la ligroïne, et répondant à la formule :



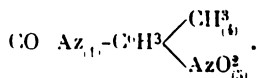
L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr}, 200; Az, 28^{cc}, 5 à 16°; pression, 735^{mm}, 5 à 15° — soit en centièmes trouvé : Az, 15.99 — calculé : Az, 15.73.

Nitro 3-méthyl 6-phénylcarbamate d'éthyle. — Ce corps s'obtient comme les carbamates précédents, en faisant réagir l'alcool éthylique absolu sur la nitro 3-méthyl 6-phénylcarbimide. Il cristallise dans l'alcool à 95° en fines aiguilles blanches fondant à 129-130°, facilement solubles dans le benzène, l'éther, plus difficilement dans la ligroïne, même bouillante, insolubles dans l'eau froide mais sensiblement solubles dans l'eau bouillante, et répondant à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr}, 185; Az, 20^{cc}, 45 à 16°; pression, 747 mm. à 17° — soit en centièmes, trouvé : Az, 12.79 — calculé : Az, 12.50.

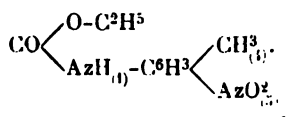
Nitro 5-méthyl 4-phénylcarbimide. — S'obtient par action de COCl_2 en excès sur la nitro 2-toluidine 1:4. Prismes blancs, fondant à 49-50°, solubles dans le benzène, le toluène, l'éther, le chloroforme, la ligroïne bouillante, moins solubles dans la ligroïne froide, et répondant à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr}, 2490; Az, 35^{cc}, 55 à 19°; pression, 739^{mm}, 8 à 19° — soit en centièmes, trouvé : Az, 15.91 — calculé : Az, 15.73.

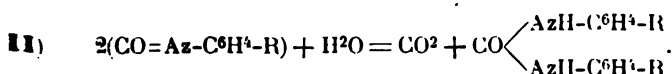
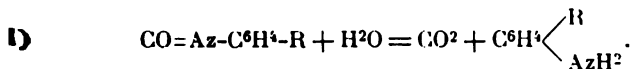
Nitro 5-méthyl 4-phénylcarbamate d'éthyle. — Ce corps s'obtient en faisant réagir l'alcool éthylique absolu sur la carbimide précédente. Cristallisé au sein de l'alcool à 40°, il se présente sous la forme de petites aiguilles microscopiques, jaune très clair, fondant à 77-78°, assez solubles dans le benzène, plus difficilement dans l'éther, insolubles dans la ligroïne, même bouillante, et l'eau

solide, mais sensiblement solubles dans l'eau bouillante et répondant à la formule .



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},1526; α , 17^{cc},5 à 17°; pression, 749^{mm},3 à 17° — soit en centièmes, trouvé : Az, 13.06 — calculé : 12.50.

Toutes ces carbimides se décomposent sous l'influence prolongée de l'eau bouillante. Elles engendrent ainsi la carbamide correspondante et la base primitive dont elles dérivent, avec dégagement de CO². Les équations suivantes rendent compte de ces réactions :

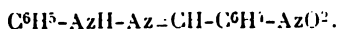


(Travail fait au laboratoire de M. le professeur P. Cazeneuve.)

N° 133. — Sur quelques hydrazones colorées nouvelles; par M. Marius ROUGY.

Les hydrazones de la benzaldéhyde et des aldéhydes aromatiques analogues sont incolores ou faiblement colorées en jaune, il en est de même de leurs dérivés sulfoniques. Par l'introduction d'un groupe nitro, dans l'un ou l'autre noyau, on obtient des corps assez fortement colorés.

Ainsi l'on a préparé les hydrazones des trois nitrobenzaldéhydes



Le dérivé ortho (1) est rouge, le dérivé méta (2) orangé et le dérivé para (3), de nouveau rouge, de même que les dérivés de l'ortho (4) et de la métanitrophénylhydrazine (5), de la benzaldéhyde qui sont le premier rouge, le second orange. Tous ces corps, grâce à leur

(1) PICKEL, *Ann.*, p. 232-233; LEPETIT, *Ber.*, t. 20, p. 1343; WALTHER, *Journ. prakt. Ch.* (2), t. 253, p. 462.

(2) V. SCHRÖDER, *Ber.*, t. 17, p. 2097.

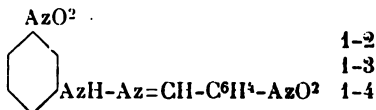
(3) LEPETIT et PICKEL.

(4) BISCHLER, *Ber.*, t. 22, p. 2803.

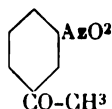
(5) BISCHLER et BRODSKY, *Ber.*, t. 22, p. 2809.

insolubilité dans l'eau ne sont pas susceptibles de teindre les textiles, mais si on les sulfone, ils deviennent, ainsi que MM. Marting et Hanzlik (1) viennent de le démontrer, des colorants quoiqu'ils soient doués d'un pouvoir tinctorial relativement faible.

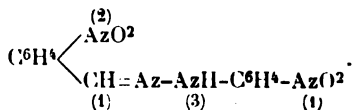
Pour compléter la série des hydrazones nitrées, j'ai préparé les dérivés de la métanitrophénylhydrazine : avec les trois nitrobenzaldéhydes



avec l'acide benzaldéhyde orthosulfonique, et avec l'aldéhyde salicylique ainsi que le phénylhydrazone simple et orthosulfonée de la métanitroacétophénone.



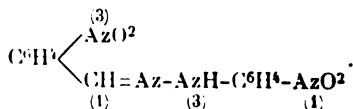
Métanitrophénylhydrazone de l'orthonitrobenzaldéhyde.



Obtenue en combinant une molécule de métanitrophénylhydrazine à une molécule d'orthonitrobenzaldéhyde. Les réactifs sont dissous dans l'alcool, le tout est chauffé pendant 5 minutes à la température d'ébullition de l'alcool au réfrigérant ascendant. Après refroidissement on obtient un magma cristallin qui, après cristallisation de l'alcool donne de petits cristaux rouges peu solubles à froid dans l'alcool, très solubles à chaud, solubles dans le benzène et l'éther, insolubles dans la ligroïne, fondant à 203°.

Dosage de l'azote. — Trouvé, 19,69; calculé, 19,57.

Métanitrophénylhydrazone de la métanitrobenzaldéhyde.



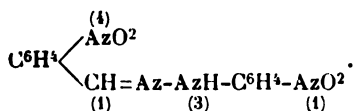
Obtenue dans les mêmes conditions que le dérivé de de l'ortho-nitrobenzaldéhyde. Le corps cristallisé de l'alcool, se présente so

(1) Expériences inédites.

me de petits cristaux marrons, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, insolubles dans la ligroïne, fondant à 209°.

Dosage de l'azote. — Trouvé, 19,83 ; calculé, 19,57.

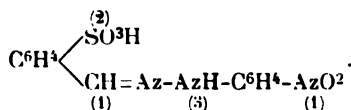
Métanitrophénylhydrazone de la paranitrobenzaldéhyde.



obtenue dans les mêmes conditions que les dérivés précédents, mais il est à remarquer que la réaction se fait presque complètement à la température ordinaire. Après cristallisation dans l'alcool chaud, j'obtiens de petits cristaux rouges peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'éther et le benzène, insolubles dans la ligroïne, fondant à 216°.

Dosage de l'azote. — Trouvé, 19,72 ; calculé, 19,57.

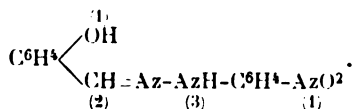
Métanitrophénylhydrazone de l'orthosulfobenzaldéhyde.



Sur une molécule de métanitrophénylhydrazine, je fais réagir en solution légèrement acétique une molécule d'orthobenzaldéhyde sulfonate de sodium en solution à 8 0/0. La réaction s'effectue complètement à froid, il se fait un lourd précipité, qui est recueilli, et qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

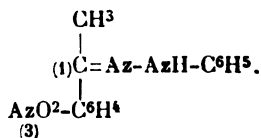
J'obtiens ainsi un corps cristallin jaune orangé, très soluble dans l'alcool et qui a la propriété de teindre la laine en jaune orangé.

Métanitrophénylhydrazone de l'aldéhyde salicylique.



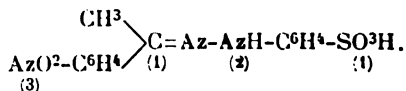
Le corps est obtenu dans les mêmes conditions que le dérivé de la paranitrobenzaldéhyde. Il se présente sous forme de petits cristaux marrons, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, insolubles dans la ligroïne, fondant à 76°.

Dosage de l'azote. — Trouvé, 16,60 ; calculé, 16,34.

Phénylhydrazone de la métanitroacétophénone.

Ce corps est obtenu en faisant réagir une molécule de métanitroacétophénone sur une molécule de phénylhydrazine dans les mêmes conditions que pour la métaphénylhydrazone de l'orthonitrobenzaldéhyde. Après recristallisation de l'alcool, on obtient de petits cristaux orangés solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, insolubles dans la ligroïne, fondant à 126°.

Dosage de l'azote. — Calculé, 16,47; trouvé, 16,67.

Ortho.-Sulfophénylhydrazone de la métanitroacétophénone.

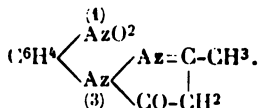
Obtenue en faisant réagir une molécule de nitroacétophénone sur une molécule de phénylhydrazone sulfonée. Je verse dans une solution aqueuse de phénylhydrazonesulfonate de sodium, une solution alcoolique de métanitroacétophénone, il se fait une liqueur brune qui, par concentration, laisse déposer de petits cristaux jaunes.

Ce corps a la propriété de teindre la laine en bain acide en un très beau jaune, comparable à celui de l'auramine.

Il ressort de toutes ces expériences nouvelles que tous les dérivés nitrés de la benzal-phénylhydrazone sont colorés.

Par condensation de l'éther acétylacétique avec la phénylhydrazine, on obtient la pyrazolone qui est incolore.

Il m'a paru intéressant d'examiner si l'introduction d'un groupe nitro modifiait également la nuance de ce corps; j'ai, en conséquence, condensé la métanitrophénylhydrazine avec l'éther acétylacétique et j'ai pu constater, en effet, que la couleur passe du blanc au marron.

Métanitrophénylpyrazolone.

En mélangeant à froid 1 mol. de m.-nitrophénylhydrazine et 1 mo-

de l'éther acétylacétique, il se fait un fort dégagement de chaleur et formation d'un brai solide. Ce brai est dissous dans l'alcool absolu et chauffé 1 heure à la température d'ébullition de l'alcool. Au refroidissement de la solution alcoolique, il se dépose de beaux cristaux marrons, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, insolubles dans la ligroïne, fondant à 119°.

Dosage de l'azote. — Trouvé, 19,02; calculé, 19,17.

(Travail fait au laboratoire de M. Noetting, à Mulhouse.)

N° 134. — Action de la potasse sur l'oxynitrocellulose; par M. Léo VIGNON.

Comme suite aux recherches que j'ai publiées sur l'oxycellulose, j'ai l'honneur de présenter à la *Société chimique* les résultats obtenus par l'action de la potasse sur l'oxynitrocellulose.

10 gr. d'oxycellulose ont été nitrés au maximum par 150 gr. d'un mélange de : SO^4H^2 à 66° (une partie), AzO^3H (densité 1,5) (quatre parties), dans les conditions que j'ai indiquées. Après vingt-quatre heures, on a précipité dans une grande quantité d'eau, lavé, lavé et séché à l'air libre.

5 gr. de l'oxynitrocellulose ainsi obtenue ont été mélangés à 100 cc. d'une lessive de KOH à 20° B, la température s'est élevée de 20° (initiale) à 45° au bout de 7 minutes; en même temps que l'oxynitrocellulose s'est dissoute avec un faible dégagement gazeux en formant une liqueur brune.

Cette solution, refroidie à 0° par addition de glace, a été neutralisée par de l'acide acétique à 0°, en évitant que la température monte au-dessus de 4°; on obtient ainsi une liqueur peu colorée, qui a été soumise à l'action d'un courant de H^2S à la température ordinaire pendant deux heures environ, il se dégage des composés dégénérés de l'azote, du soufre se dépose; on a chauffé ensuite au bain-marie, pour chasser les gaz dissous, et obtenu une liqueur brune qui a été refroidie.

Cette liqueur, additionnée ensuite de 20 cc. d'une solution de : acide acétique 7^{gr},5, phénylhydrazine 12 gr., eau pour faire 100 cc., a été chauffée au bain-marie pendant 30 minutes à 80°; il se forme un précipité cristallin qui augmente pendant le chauffage.

Après refroidissement, le précipité a été recueilli sur un filtre et lavé à l'eau pure; on obtient environ 8 gr. de ce précipité pour 10 gr. d'oxynitrocellulose.

Au microscope, ce précipité se montre formé de cristaux jaunes, mélangés d'une substance amorphe et résineuse de couleur

brune. En le lavant au benzène froid, la résine se dissout; repassé par le toluène bouillant, les cristaux se déposent, par le refroidissement, à l'état de pureté.

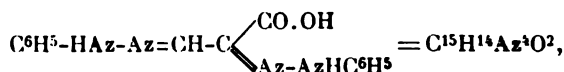
Le corps ainsi obtenu est constitué par de petits prismes jaunes, fondant à 204° avec dégagement gazeux, se dissolvant en jaune clair dans les solutions alcalines étendues.

L'analyse élémentaire m'a donné : C, 64,40; Az, 19,33; H, 5,40; O, 11,87.

Les conditions de formation indiquent que cette substance est constituée par une osazone.

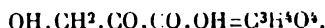
D'autre part, son point de fusion est identique à celui de l'osazone de l'acide oxypyruvique obtenue par Will en faisant agir la potasse sur le collodion (*Ber.*, t. 24, p. 400).

La formule de l'osazone de l'acide oxypyruvique



exige : C, 63,83; Az, 19,85; H, 4,99; O, 11,33.

En somme, par l'action d'une solution aqueuse de potasse sur l'oxynitrocellulose, on obtient de l'acide oxypyruvique



La cellulose fortement nitrée fournit également, dans les mêmes conditions, de l'acide oxypyruvique, mais en moindre quantité que l'oxynitrocellulose; il faut observer du reste que, dans la nitration de la cellulose, il y a formation d'oxycellulose sous l'influence oxydante de l'acide nitrique.

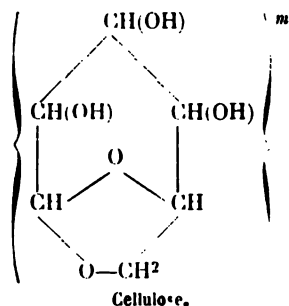
Si nous récapitulons les conclusions de nos expériences relatives à la cellulose et à l'oxycellulose, nous trouvons :

	Cellulose.	Oxycellulose.
Résistance à la potasse.....	grande	très faible
Réduction par la liqueur de Fehling.....	nulle (1)	très forte
Réaction de Schiff [fuchsine et ac. sulfureux].	nulle (1)	très forte
Chaleur de combustion.....	4190-4224	4121-4131
Fonction acide.....	faible	plus forte
OH éthérifiables (pour formule en C ⁶)	3	3

En somme, la cellulose du coton serait un alcool triatomique (pour la formule en C⁶), les oxycelluloses seraient des alcools triatomiques de moindre condensation, ayant en outre des fonctions aldéhydiques et acides.

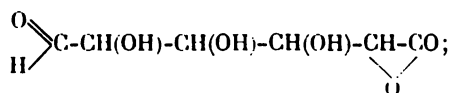
1) Si la cellulose ne contient pas d'oxycellulose.

ne peut évidemment, en l'état actuel, établir des formules rigoureuses de ces deux corps; cependant, les schémas suivants nous donnent une idée de leurs propriétés réciproques et préparent par suite quelque utilité :



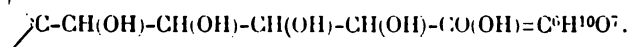
ce schéma nous permet de concevoir facilement un nombre m de groupes élémentaires $C^6H^{10}O^5$ réunis entre eux.

Les oxycelluloses (celluloses plus ou moins oxydées) seraient donc des n groupements cellulosiques (1) associés au groupe caractéristique de l'oxycellulose

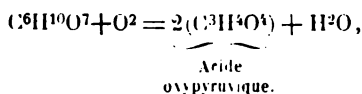
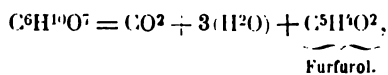


de lactone, alcool, lactone.

La hydratation de ce groupement (A) donnerait l'acide



La décomposition de cet acide engendrerait enfin du furfurole ou de l'acide oxypyruvique par les réactions



le groupement intervenant dans la dernière réaction est emprunté aux groupes AzO^3 de l'oxynitrocellulose.

Sur l'oxycellulose que nous avons préparée : trois groupes $C^6H^{10}O$, un groupement (A).

N° 135. — Osazones oxycellulosiques ; par M. Léo VIGNOL.

J'ai montré que le coton absorbe la phénylhydrazine. Pour préciser cette action, qui se rattache à la constitution chimique de la cellulose et à la théorie de certains phénomènes de teinture, j'ai effectué des expériences concernant l'action de la phénylhydrazine sur la cellulose du coton et quelques-uns de ses dérivés d'oxydation.

Préparation de diverses oxycelluloses. — a). En milieu acide, par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, suivant la méthode que j'ai indiquée.

30^{gr} coton ; 3000^{cc} eau ; 150^{gr} KClO₃ ; 125^{cc} HCl ; 22° ;
1 heure à l'ébullition.

Obtenu : 22^{gr} oxycellulose, soit 73.2 %

b) En milieu alcalin, par l'hypochlorite de soude et la soude caustique :

30^{gr} coton ; 3000^{cc} eau ; hypochlorite de soude contenant 70^{gr} Cl,
5^{gr} NaOH (en excès) ; 1/2 heure à l'ébullition.

Obtenu : 5^{gr} oxycellulose, soit..... 16.5 %

c) Par l'acide chromique :

20^{gr} coton ; 1000^{cc} eau ; acide chromique, 10^{gr} ; SO³H₂, 15^{gr} ;

A froid	1.	48 heures, obtenu oxycellulose :	17 ^{gr} , soit.	85 %
A froid	2.	120	—	10 — 50
A l'ébullition.	3.	1	—	9 — 45

Réaction de la phénylhydrazine sur ces diverses oxycelluloses.
— Ces oxycelluloses ne fixent à froid aucune quantité appréciable de phénylhydrazine ; mais si l'on opère en milieu acétique, dans les conditions de formation des osazones, la phénylhydrazine se combine facilement à la molécule oxycellulosique.

J'ai chauffé 5 grammes de chaque oxycellulose avec le mélange suivant pendant trente minutes, au bain-marie (80°) :

Acide acétique cristallisable.....	7 ^{gr} ,5
Phénylhydrazine.....	12,0
Eau pour faire 100 ^{cc} .	

Au bout de ce temps, on filtre, on essore, on lave le résidu avec 200 cc. eau distillée froide et 100 cc. alcool froid à 93° on obtient un produit coloré en jaune, qui est l'osazone cellulosique.

es différents produits obtenus, j'ai dosé l'azote. Voici les :

	Dosage de l'azote dans les osazones p. 100.	Fixation correspondante de phénylhydrazine p. 100.
oton blanchi	0.448	1.727
oxycellulose (chlorate).....	2.06	7.94
— (hypochlorite)....	0.87	3.37
— (ac. chromique 1)...	1.82	7.03
— (ac. chromique 2)...	2.00	7.71
— (ac. chromique 3)...	2.20	8.48

celluloses fixent d'autant plus de phénylhydrazine qu'elles oxydées.

vers modes de formation des oxycelluloses, les plus avancés ont évidemment ceux qui, tout en donnant une cellulose oxydée, en fournissent une proportion aussi élevée que à ce point de vue nous avons :

	Rendement p. 100. de cellulose.	Azote fixé.
oxycellulose (chlorate).....	73.2	2.06
— (hypochlorite).....	16.5	0,87
— (ac. chromique 1) ...	85.0	1.82
— (ac. chromique 2) ...	50.0	2.00
— (ac. chromique 3) ...	45.0	2.20

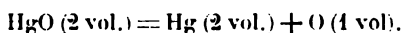
t que la formation de l'oxycellulose réussit mal en milieu acide, le fait s'explique par le défaut de résistance que présente l'osazone par rapport aux alcalis caustiques; ceux-ci tendent à empêcher la mesure qu'elle se forme.

J'ai cherché ensuite quel rapport pouvait exister dans une osazone donnée, entre la fixation de la phénylhydrazine et la formation de furfurole. J'ai obtenu :

	Phénylhydrazine fixée p. 100.	Furfurole formé p. 100.
oton blanchi	1.727	1.60
oxycellulose (chlorate).....	7.94	2.09
— (hypochlorite).....	3.37	1.79
— (ac. chromique 1) ...	7.03	3.00
— (ac. chromique 2) ...	7.71	3.09
— (ac. chromique 3) ...	8.48	3.50

Proportions de furfurole formé varient dans le même sens que

On, à savoir que la tension de l'oxygène dans le système est fonction de la temp. seule et ne dépend, ni de la masse de HgO , ni de la masse de Hg que peut contenir le système. 2° On peut chercher comment est limitée la décomposition de HgO quand on le maintient en présence de ce corps solide qu'un mélange d'oxygène et de vapeur non saturée de mercure : alors, la tension limite de l'oxygène dépend de la valeur de la tension de la vapeur du mercure. L'auteur étudie un cas particulier, celui où l'oxygène et la vapeur de mercure se trouvent dans le mélange en portions équivalentes. Le tube ne renferme, au début, que HgO se décompose en :



La détermination, pour chaque valeur de la temp. de la tension limite de l'oxygène, fournit des chiffres qui permettent de vérifier la conséquence de la théorie de la dissociation. G. ANDRÉ.

Sur les cyanures doubles ; BERTHELOT (*C. R.*, t. 128, p. 630; 1899). — *Equilibres entre CAzH et les acides unis aux bases binaires.* — KC_y est décomposé à froid, ou sensiblement, par les acides forts, dans les dissolutions étendues (HCl , AzO^3H , $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^3$). Avec les acides faibles, la base se partage (ac. phénique). H^2S en excès déplace immédiatement à peu près tout l'ac. cyanhydrique aux alcalis dissous, mais les sulphydrates de sulfure éprouvant, sous l'action de l'eau, un commencement de dissociation, CAzH ne fait subir un commencement de décomposition. Les acides cyanhydrique et borique se partagent les bases alcalines.

Cyanures doubles : Cyanure d'argent et de potassium $\text{AgC}_y.\text{KC}_y$. La dissolution de ce sel, mélangée à un acide fort (AzO^3H), donne lieu à une précipitation de AgC_y , tandis que KC_y se décompose ; le résultat en présence d'un excès d'acide étendu, car celui-ci ne décompose pas AgC_y . Avec HCl , il y a précipitation de AgC_y , mais si HCl est en excès on obtient un mélange ou une combinaison C_yAg et de ClAg , les chaleurs de neutralisation répondant à ces deux sels, soit 21.4 et 20.6, étant sensiblement les mêmes. Si on emploie les acides $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^3$, B^2O^3 , As^2O^3 , CO^2 , il apparaît des phénomènes qui indiquent l'existence d'un acide complexe, l'ac. arto-cyanhydrique. La liqueur obtenue avec l'ac. borique ou l'ac. arsénieux abandonnée dans un vase ouvert donne, en vertu d'une dissociation lente de l'acide complexe $\text{C}_y\text{H}.\text{AgC}_y$, un faible ppté de Ag . Avec $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^3$ on a, pour 1 moléc. du sel double argento-potassique, et 1/2 mol. d'acide, un dégagement de $+1\text{cal},4$, avec

1 mol. d'acide + 2.2, avec 1 1/2 mol. 2.6; chacune de ces réactions étant accompagnée par une précipitation de CyAg et une production de CyH libre. La transformation totale par $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ en CyAg et $\text{C}^2\text{H}^3\text{KO}^4$ fournirait + 3Cal,8. La décomposition devrait être totale en raison de l'inégalité entre + 13Cal,3, chaleur de neutralisation de l'acétate de potassium et + 9Cal,5, chaleur dégagée par la formation du cyanure double supposé formé depuis CyH dissous, KOH étendu et CyAg : ici intervient l'existence de l'acide argentocyanhydrique. Si cet acide était stable, il se produirait entre les acides acétique et argentocyanhydrique un équilibre que le thermomètre ne constaterait pas puisqu'il y a presque identité des chaleurs de neutralisation de ces deux acides. Les dégagements de chaleur observés résultent, au contraire, de la dissociation de l'acide argentocyanhydrique. En effet, d'après les analogies et d'après la résistance du sel double à l'action des acides borique et carbonique, la chaleur de neutralisation de cet acide est voisine de + 13Cal,3; on peut en évaluer la chaleur de formation à partir de CyAg et de HCy ; soit + 9,5 - 13,3 = - 3Cal,8. La chaleur de formation de cet acide est négative, tandis que la chaleur de formation de ses sels est positive. Cet acide complexe ne se forme donc pas directement; obtenu par voie de double décomposition, il est instable. La dose de l'acide complexe, mise en liberté par l'effet des partages et équilibres ayant lieu dans les dissolutions additionnées d'un autre acide, tendra donc à se décomposer et cette décomposition aura lieu avec un dégagement de chaleur correspondant au caractère endothermique de cet acide complexe dont on conçoit ainsi l'instabilité.

Cyanure de mercure et de potassium $\text{HgCy}^2.2\text{KCy}$. — D'après les déplacements opérés par les acides chlorhydrique, acétique, borique, l'acide hydrargyrocyanehydrique $\text{HgCy}^2.2\text{HCy}$ offrirait une bien moindre stabilité que celle de l'acide argentocyanhydrique. L'union de CyH avec Cy^2Hg devrait absorber - 8Cal,2. Cet acide est entièrement dissocié dès les premiers instants de sa formation.

Cyanure de zinc et de potassium $\text{ZnCy}^2.2\text{KCy}$. — La chaleur de formation de ce sel est très voisine de celle du cyanure hydrargyropotassique et sa valeur est presque double de celle du cyanure argentopotassique. HCl et $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ déplacent totalement Cy^2Zn dans ce sel. B^2O^3 ne décompose que 1-5 du cyanure double. L'acide zincocyanhydrique $\text{ZnCy}^2.2\text{HCy}$ semble posséder une stabilité intermédiaire entre celles des acides hydrargyro. et argentocyanhydrique. Sa chaleur de formation serait également négative.

Actions de l'hydrogène sulfuré et des sulfures alcalins sur les cyanures doubles; cyanosulfures; BERTHELOT (C. R., t. 128, p. 706; 20.3.99). — Entre H^2S et $CAzH$, mis en présence d'une base alcaline dissoute, existent des équilibres réglés par la formation de sulphydrate de sulfure MHS . Avec les cyanures doubles, voici ce qui se passe.

Sels d'argent. — Ag^2S digéré à froid dans une solution de KCy donne, après filtration, une liqueur incolore qui renferme de l'argent dissous sous forme de cyanure double coexistant avec du sulfure de potassium et du cyanure en excès. H^2S ajouté à ce liquide produit une teinte brune sans précipitation. Celle-ci n'a lieu que si on ajoute de l'ac. acétique. La liqueur primitive, portée à l'ébullition, se teinte également; si, à cette température, on verse H^2S , il se fait un ppté abondant. — Si le cyanure double ne renferme à l'origine qu'un faible excès de KCy , la réaction initiale de H^2S est sensiblement totale; la dose de Ag^2S précipitable ultérieurement par addition de $C^2H^4O^2$ étant d'autant plus considérable que l'excès initial de CyK a été plus grand. Il y a donc un équilibre complexe entre H^2S , $CAzH$ et le cyanure argentopotassique équilibre dépendant de la stabilité relative de ce cyanure double et de celle de l'ac. argentocyanhydrique. La présence d'un excès de KCy accroît cette stabilité; une élévation de temp. la diminue par suite de la dissociation du cyanure double. La mesure des quantités de chaleur montre la formation d'un composé complexe, c'est-à-dire d'un cyanosulfure.

Sels de mercure. — HgS est insoluble dans une solution de KCy ; on n'obtient pas davantage sa dissolution en traitant le cyanure hydrargyropotassique par H^2S ; H^2S détruit complètement le cyanure hydrargyropotassique comme le font les acides acétique et borique. Par contre Na^2S , en l'absence de KCy et même étendu, redissout facilement HgS ; en présence d'un excès notable de Na^2S , la liqueur ne précipite pas à l'ébullition; elle précipite si le sulfure alcalin n'est pas en excès.

Sels de zinc. — H^2S versé dans une solution de cyanure zincopotassique donne peu à peu un louche; la précipitation n'est complète qu'au bout d'un jour. L'ébullition accélère cette précipitation. Les choses se passent de même si on remplace H^2S par Na^2S . La précipitation par H^2S n'a pas lieu en présence d'un excès notable de KCy ; elle a lieu par addition d'acide acétique. — La mesure des quantités de chaleur produites par l'addition de H^2S au zincocyanure de potassium montre que, au début, il y a un équilibre, rapidement modifié par une dissociation lente. Si on verse Na^2S

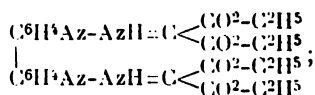
dans du zincocyanure et qu'on ajoute, aussi promptement que possible, le permettre la mesure thermométrique, un excès de KCy, le louchage initial qui commençait à se manifester disparaît complètement. La première phase de cette réaction donne lieu à une absorption de chaleur ($-1\text{Cal},3$), la seconde, avec formation de cyanosulfure, est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Il existe donc des sels doubles ou triples qui dérivent à la fois des acides cyanhydrique et sulfhydrique et des deux oxydes de zinc et de potassium ou d'argent et de potassium. Ces sels triples sont de l'ordre des chloro- et iodocyanures. G. ANDRÉ.

Sur la réduction du phosphate de chaux par le charbon dans l'arc électrique; Albert RENAULT (*C. R.*, t. 128, p. 883, 14.90).

— A propos de la communication de M. Moissan (*C. R.* t. 128 p. 787), l'auteur décrit quelques-unes des expériences qu'il a exécutées sur le même sujet. Ayant introduit dans un creuset de fer ou de charbon servant de cathode, 24 p. de charbon et 76 p. PO_4Ca^3 et amenant le courant par une anode verticale en charbon qui descend au sein du mélange jusqu'à ce que l'arc jaillisse, il a obtenu un produit gris, à cassure cristalline rougeâtre : ce corps constitue le phosphure P^2Ca^3 . Celui-ci décompose l'eau en donnant PH_3 pur. G. ANDRÉ.

Action des chlorures bis-diazoïques de la benzidine, de l'orthotolidine, de la dianisidine sur les malonates d'éthyle et de méthyle; G. FAVREL (*C. R.*, t. 128, p. 829, 27.3.99). — L'auteur, en opérant en liqueur acétique, a obtenu, en faisant réagir les éthers maloniques sur les chlorures bis-diazoïques : 1° le *diphényl-dihydrazone-malonate d'éthyle* en lamelles jaunes, fusibles à $178-180^\circ$:



2° le *diphényl-dihydrazone-malonate de méthyle*, fondant à $217-220^\circ$; 3° le *ditolyl-dihydrazone-malonate de méthyle*, fondant à $210-212^\circ$; 4° le *ditolyl-dihydrazone-malonate d'éthyle*, fondant à $188-190^\circ$. Avec le chlorure de bis-diazo-diphényle, on a obtenu l'*ortho-dianisyl-dihydrazone-malonate de méthyle*, fondant à $227-270^\circ$, et le composé *éthylé* fondant à $190-192^\circ$. G. ANDRÉ.

sur un isomère de l'acide menthoxylique; Georges LESER

R., t. 128, p. 734; 20.3.98). — L'acétylméthylhepténone est soluble à froid dans six fois son poids de SO^4H^2 à 80 0/0; on additionne d'eau au bout de deux heures, neutralise et extrait à l'éther. On recueille 85 0/0 du poids du produit primitif de 125° à 5° ($\text{H} = 20$ mm.). Les analyses conduisent à admettre la présence d'un mélange de $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^2$ et de $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}$. Pour détruire l'acétylméthylhepténone non transformée, l'auteur fait bouillir la portion 125-135° avec de la potasse méthylalcoolique, puis fait un entraînement à la vapeur d'eau. Une grande partie du produit reste combinée à l'alcali; on acidule, on traite par l'éther et ce solvant emporte d'un acide énergique, bouillant à 190-191° ($\text{H} = 20$ mm.) et dont la composition est représentée par $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^2$. L'auteur a préparé le sel d'argent et celui de baryum ainsi que l'éther éthylique de cet acide. En faisant réagir sur cet acide le chlorhydrate d'hydroxylamine, on obtient des prismes fusibles à 98° répondant à la composition $\text{C}^{10}\text{H}^{19}\text{AzO}^2$. L'acide cétonique obtenu plus haut est donc isomérique avec l'acide menthoxylique de Arth et l'acide isopropylcyclohexanone de A. von Baeyer. Sa constitution pourrait s'expliquer ainsi : sous l'action de SO^4H^2 l'acétylméthylhepténone donne, par addition et départ d'eau, une β -dicétone cyclique. Un semblable corps s'ouvre facilement par l'action de KOH aqueuse et régénère l'acide cétonique par hydratation. Cet acide serait donc *isopropylheptanone-6-oïque*, très voisin de celui qui dérive de la tétrahydrocarvone qui est isopropyl-5.

G. ANDRÉ.

Action de la formaldéhyde sur les matières albuminoïdes. Transformation des peptones et albumoses en produits de réversion albuminoïdes; Charles LEPIERRE (*C. R.*, t. 128, p. 739; 20.3.98). — L'action du méthanal sur les matières albuminoïdes est un phénomène de condensation et de déshydratation avec fixation de groupes CH^2 ; la condensation entraînant l'augmentation du poids moléculaire. L'introduction de un ou plusieurs groupes méthyléniques dans des molécules aussi lourdes que celles des albuminoïdes est pondérablement inappréciable. L'auteur étudie l'action de CH^2O sur les hétéro-, proto-, deutéroalbumoses et sur les peptones. A froid, cette action est peu sensible; au bain-marie, elle est intense. Les *protalbumoses* sont insolubilisées; le pp. est soluble dans l'eau chaude, dans NaCl à 10 0.0, dans Na^2CO^3 . Les *eutéro-albumoses*, corps non homogènes, donnent, pour les premiers termes à poids moléculaire plus élevé, un corps insoluble; pour les derniers termes, plus voisins des peptones vraies, une

transformation en protalbumoses qu'une action plus prolongée du réactif change à leur tour en dérivés insolubles. Les *peptones* sont d'abord transformées en corps de la classe des deutéro-, puis celles-ci en protalbumoses. — Tous ces précipités, insolubles dans l'eau froide ou bouillante, chauffés à 110° à l'autoclave, s'hydratent et se dissolvent complètement : la solution présente les caractères du groupe auquel appartient l'albuminoïde qui avait été soumis à l'action du formol. — Ainsi le phénomène de condensation sous l'influence de CH_2O présente de grandes analogies avec celui d'une régression progressive des albumoses et peptones vers les albuminoïdes primitifs, sans que, toutefois, il y ait identité absolue entre ces produits de régression et les albuminoïdes primitifs.

G. ANDRÉ.

BIBLIOGRAPHIE.

Deuxième supplément au Dictionnaire de chimie pure et appliquée de Ad. WURTZ, publié sous la direction de Ch. FRIEDEL; 36^e fascicule. Hachette et C^{ie}, éditeurs.

Ce fascicule renferme, entre autres, la fin de l'important article consacré par M. Bouveault aux *Furo-diazols* et à leurs dérivés : $\alpha\alpha'$ *furodiazol* (furazane ou azoxazol), $\alpha\beta'$ *furodiazol*, $\beta\beta'$ *furodiazol* (biazol); les articles *Gaiacol*, *Galactanes*, *Galactonique*, *Galactose*, *Galaheptonique*, *Gallique*, ainsi que le début d'un très intéressant article de M. Lambling consacré à la chimie du *Suc gastrique*. Les questions des matières colorantes, toujours traitées avec un soin particulier dans le Supplément, sont représentées dans le 36^e fascicule par les articles *Fustel*, *Fustine brevetée*, *Couleurs gallaniliques*, *Bleu gallamine*, *Gallazines*, *Gallothionines*, *Carane*.

J. DUPONT.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 JUIN 1899.

Présidence de M. HANRIOT, président.

Sont nommés membres résidents :

M. HÉRET, pharmacien en chef de l'hôpital Trousseau ;

M. Blanchard, pharmacien, 89, rue de Vanves.

Est proposé pour être membre résident :

M. E. ROCHAT, ingénieur, 2, rue du Marché-Saint-Honoré, à Paris, présenté par MM. RIBAN et DE CLERMONT.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

La Chimie végétale et agricole, par M. M. Berthelot ;

Les Annales de la Brasserie et de la Distillerie, de Fernbach ;

Le rapport annuel de *United states geological Survey*; rédigé par Charles D. Walcott (3 volumes).

M. LÉGER a repris l'étude des diverses aloïnes ; il a constaté que, l'on fait abstraction de la nataloïne, les aloès ne renferment que deux aloïnes : la barbaloïne $C^{16}H^{16}O^7$ et un corps nouveau qu'il signe sous le nom d'isobarbaloïne. Il a préparé quelques dérivés de ces deux aloïnes. Il a reconnu, en outre, que l'aloès de Natal aérine, outre la nataloïne $C^{16}H^{18}O^7$, un homologue inférieur de ce corps : l'homonataloïne $C^{15}H^{16}O^7$.

M. BLAISE, en son nom et en celui de M. Blanc, communique le résultat de leurs recherches sur l'amine isolauronolique et homompholénique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 136. — Réponse aux « Réflexions de M. Ponsot sur les mesures cryoscopiques de M. Raoult (1) »; par M. RAOULT.

Depuis le jour où il a commencé à s'occuper de cryoscopie de précision, c'est-à-dire depuis quatre ans, M. Ponsot s'est donné la mission d'attaquer les travaux de tous ses devanciers et, plus spécialement, les miens. Aux critiques vagues et obscures de cet auteur, j'ai cru qu'il convenait d'opposer des faits précis et clairs. J'ai été ainsi conduit à entreprendre une étude expérimentale, méthodique et aussi complète que possible des causes d'erreur inhérentes aux recherches cryoscopiques et des moyens de les éviter. Cette étude, base indispensable de toute discussion utile, n'avait jamais été faite. J'en ai publié les résultats partiels dans les *Comptes Rendus* (8 juin, 28 septembre, 1896; 20 et 26 avril, 15 novembre 1897); et, tout récemment, j'en ai fait un exposé complet et détaillé dans les *Annales de Chimie et de Physique* de février 1899, sous le titre : « Cryoscopie de précision; application à quelques dissolutions aqueuses ». Je prie le lecteur, que la question intéresse et qui ne veut pas se laisser égarer par de fausses indications et de faux calculs, de vouloir bien se reporter à ce mémoire.

Si M. Ponsot s'était donné la peine de le lire avec quelque attention, il aurait reconnu qu'aucune de ses critiques n'était fondée; il aurait appris à quelles conditions doit satisfaire une méthode cryoscopique pour être correcte; il aurait compris que la sienne (*Ann. Chim. Phys.*, janvier 1897) ne satisfaisait pas à ces conditions.

A l'étranger, M. Abegg (*Ann. d. phys. und chem.*, B. LXIV, 1898) et M. Loomis (*Princeton university Bulletin*, janvier 1899), dont les précédents résultats différaient quelque peu des miens, ont repris leurs expériences et, par des méthodes différentes, ils sont arrivés EXACTEMENT aux mêmes résultats que moi. En France, M. Ponsot a agi autrement, et, dans un article de cinq pages (*Bull. Soc. chim.*, 20 avril 1899) il s'est efforcé de déconsidérer mes résultats.

1) *Bull. Soc. chim.*, 20 avril 1899.

L'article de mon adversaire se divise en quatre parties; j'y répondrai successivement.

Dans la première partie, l'auteur affirme que mes résultats de 1896, relatifs aux dissolutions de chlorure de sodium et d'alcool, sont inexactes parceque j'ai fait la correction de surfusion à l'aide d'un coefficient particulier pour chaque dissolution. Voici ma réponse. Les dissolutions aqueuses, sur lesquelles ont porté mes études cryoscopiques de précision de 1896 et 1897, sont celles de chlorure de sodium, d'alcool, de chlorure de potassium et de sucre de canne. La même méthode et le même appareil ont été employés dans tous les cas, avec cette seule différence, que le moufle du réfrigérant était en verre dans les deux premiers et en cuivre dans les deux autres. Partout, la correction de surfusion a été faite de la même manière, c'est-à-dire à l'aide d'un coefficient déterminé par expérience pour chaque dissolution; précaution qui n'avait jamais été prise avant moi. Ce coefficient s'est trouvé constant pour les deux derniers, et variable avec la concentration pour les deux premiers; mais ce fait, intéressant et instructif en lui-même, importait peu pour le calcul des résultats. Quel qu'il fût, c'était évidemment ce coefficient expérimental qu'il fallait employer, et c'est ce que j'ai fait. Mes résultats ont donc, par cela même, été exceptionnellement corrects. Il auraient été fautifs au contraire, si, à l'exemple de tous les autres expérimentateurs et de M. Ponsot lui-même, j'avais admis *a priori* et sans aucun motif, que le coefficient de correction de surfusion est toujours et nécessairement constant pour un appareil déterminé. Il est étrange que mon contradicteur ait pu trouver défectueux ce qui, précisément, constitue un progrès réel; surtout après les explications détaillées que j'ai données sur ce point (*Mém. cit.* p. 198 à 203, et *Comptes rendus* du 26 avril 1897).

Dans la deuxième et la troisième partie de son article, M. Ponsot entreprend de montrer, à l'aide de chiffres, que depuis 1880 jusqu'à ce jour, mes résultats se sont rapprochés des siens à mesure que j'ai perfectionné ma méthode. Cette affirmation est manifestement inexacte et, pour s'en convaincre, il suffit de jeter un coup d'œil sur mes publications, surtout sur mon mémoire de 1899 (p. 217 et 18). Mais M. Ponsot sait que beaucoup de lecteurs ne se donneront pas cette peine et, à leur usage il présente des chiffres de fantaisie à l'appui de sa thèse. Voici, par exemple, comment il opère pour le chlorure de potassium. Dans un premier tableau (*Bull.*, p. 358, col. 1) il donne les valeurs approximatives des différences entre les points de congélation qui auraient été observés par moi en 1886 et

en 1897, pour deux dissolutions concentrées. Or, je n'ai jamais publié ces différences, ni même fourni les données nécessaires pour les calculer. — Dans un second tableau numérique (*Ibid.*, p. 359) « la première colonne A comprend les abaisséments donnés par M. Raoult en 1897 pour des solutions de concentration déterminée ». C'est, du moins, ce que l'auteur dit textuellement; mais cette indication est contraire à la vérité. La moitié des nombres inscrits dans cette colonne A n'appartiennent pas à ma série de 1897 et tous ceux de cette série n'y sont pas rapportés. Mon honorable adversaire a jugé à propos de leur substituer d'autres nombres qui lui convenaient mieux, les uns que j'ai publiés en 1886, les autres que je n'ai pas publiés du tout. Quant aux autres colonnes B et D de ce deuxième tableau, elles sont composées de nombres mal calculés et tous fautifs dans le même sens. Il est pénible d'avoir à relever de pareils faits et l'on m'excusera si j'en insiste pas davantage.

Dans la quatrième et dernière partie de son article, M. Ponsot se décide à dire quelques mots en faveur de sa méthode. Je lui avais, entre autres reproches (*Mém. cité*, p. 219 et 220) adressé celui de produire une agitation insuffisante et incapable de rendre la dissolution homogène au double point de vue chimique et thermique. Pour toute réponse cet auteur déclare qu'il ne termine une expérience qu'après avoir obtenu, pendant un quart d'heure au moins, une température invariable, toute agitation ayant cessé. Mais tout le monde sait qu'un thermomètre peut rester parfaitement stationnaire dans un milieu immobile, bien qu'il ne soit pas homogène. Mon reproche subsiste donc tout entier. Il en est de même de tous les autres que j'ai formulés en même temps et auxquels il n'a pas répondu.

M. Ponsot a donné dans son mémoire (*Ann. Chim. Phys.*, 1897, les points de congélation de cent dissolutions salines diverses, échelonnés entre 0° et — 3°. S'il les a réellement obtenus en suivant sa propre méthode en toute rigueur, il a dû produire et entretenir, dans l'enceinte, cent températures constantes, égales à ces points de congélation. Pour cela il a dû employer cent cryorhytrates différents. Comme les hommes spéciaux ne connaissent guère plus de douze mélanges dont les points cryorhydratiques soient échelonnés entre 0° et — 3°, M. Ponsot aurait dû nommer ceux dont-il a fait usage. Il aurait ainsi rendu un réel service à la science et, du même coup, évité des interprétations fâcheuses. Il a préféré ne donner aucune indication; on se demande pourquoi.

N° 137. — Sur divers composés uraneux;
par M. J. ALOY.

Hydrate uraneux. — L'oxyde uraneux UO_2 préparé par voie sèche en réduisant l'oxyde vert U_3O_8 ou le chlorure double d'uranyle et de potassium est insoluble dans les acides étendus et ne peut, par suite, servir à obtenir les composés uraneux. J'ai vérifié qu'il en est de même de l'oxyde produit à la température la plus basse possible en chauffant l'oxalate uranique dans un courant d'hydrogène. D'autre part l'hydrate provenant de la précipitation d'un sel uraneux soluble par un alcali convient mal à la préparation des composés de l'uranium à cause de son volume considérable et de sa grande altérabilité. La méthode suivante conduit, au contraire, à un hydrate peu altérable, cristallin et soluble dans les acides dilués.

Berzélius avait remarqué que le sulfate uraneux chauffé avec un grand excès d'eau noircit en devenant basique; en poursuivant cette expérience, j'ai obtenu des combinaisons de plus en plus riches en uranium et après plusieurs heures de chauffe, il ne reste plus d'acide sulfurique dans le produit. Le sulfate uraneux s'est transformé en hydrate uraneux noir. Cette préparation assez pénible peut être beaucoup facilitée par l'emploi d'une solution alcaline. Le sulfate uraneux cristallisé se transforme au contact d'une solution de potasse ou de soude, lentement à froid, et rapidement à chaud en un produit noir, cristallin, la liqueur restant incolore. Après plusieurs lavages à l'eau bouillante, qui peuvent s'effectuer très rapidement, le composé ne contient plus d'acide sulfurique ni d'alcali. Il peut être conservé à l'air pendant plusieurs jours sans altération visible, chauffé il se transforme totalement en oxyde vert. Il est soluble dans les acides dilués et permet d'avoir immédiatement des solutions concentrées des sels uraneux; il peut donc être employé avec avantage pour la préparation de ces sels. L'analyse de ce composé m'a conduit à la formule $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Uranium 0 0	77.2	78.4	77.9
Eau 0 0	12.0	11.4	11.6

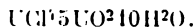
Chlorure uraneux. — Le chlorure uraneux s'obtient facilement à partir des composés uraniques en utilisant l'action réductrice exercée par la lumière solaire sur les sels d'uranium en présence

de certaines matières organiques et en particulier d'alcool. Une solution chlorhydrique d'hydrate uranique ou d'oxyde vert, additionnée d'une petite quantité d'alcool et exposée à la lumière solaire, se transforme rapidement en solution hydro-alcoolique verte de chlorure uraneux, en même temps il y a production d'aldéhyde. Si l'alcool est en quantité notable, il est nécessaire d'aciduler fortement la liqueur pour éviter la précipitation de sels basiques.

Le chlorure uraneux peut s'obtenir sous forme cristalline par précipitation au moyen d'éther. La solution alcoolique de chlorure uraneux, produite, soit directement en dissolvant le chlorure anhydre dans l'alcool, soit par la méthode précédente en ayant soin d'employer un excès d'alcool donne par addition d'éther un précipité cristallin vert pâle de chlorure uraneux. Toutefois il est assez difficile d'enlever à ce composé l'éther entraîné dans sa précipitation.

Oxychlorure d'uranium. — Berzélius constata que la solution aqueuse de chlorure uraneux concentrée par la chaleur brunit en laissant déposer une poudre noire dont il ne détermina pas la composition. Le produit qui se forme dans cette expérience est un oxychlorure d'uranium. On peut, du reste, obtenir un composé de cette nature en mettant au contact d'une solution de chlorure uraneux, dans l'eau privée d'air, de l'hydrate uraneux récemment précipité. En opérant dans un flacon bien bouché, on voit la solution verte de chlorure uraneux devenir brune, puis noire sans perdre sa limpidité; mais au bout de plusieurs jours il se dépose un précipité noir qui contient une partie du chlore de la liqueur. La méthode de Berzélius est beaucoup plus rapide; il suffit de chauffer pendant quelques heures une solution de chlorure uraneux pour avoir un dépôt noir d'oxychlorure. Ce composé adhère fortement au filtre sur lequel on le recueille; il peut être maintenu à l'air pendant très longtemps sans jaunir comme le fait l'hydrate uraneux. Séché en présence d'acide sulfurique, il se présente sous forme d'une matière noire à cassure brillante, conchoïde. Les lavages à l'eau lui enlèvent une partie de son chlore.

L'analyse de ce composé s'accorde avec la formule



	Trouvé. (moyenne).	Calculé.
Uranium 0/0.....	75.1	74.9
Chlore 0/0.....	7.2	7.3
Eau 0/0.....	9.4	9.3

Sels uraneux. — Les sels uraneux insolubles ont été préparés

ur la plupart par double décomposition au moyen du chlorure. Cette méthode donne des composés amorphes, parfois assez mal finis. J'ai cherché à obtenir ces composés cristallisés : je ferai connaître aujourd'hui les résultats de mes recherches relatives à l'oxalate et à l'arséniate.

Oxalate uraneux cristallisé. — J'ai préparé l'oxalate uraneux cristallisé par deux méthodes différentes : 1° en mettant l'hydrate uraneux au contact d'une dissolution d'acide oxalique ; 2° en ajoutant une solution de ce même acide à une solution d'hydrate uraneux dans l'acide sulfurique.

1°) En ajoutant de l'hydrate uraneux à une solution froide et étendue d'acide oxalique, cet hydrate se transforme lentement en oxalate uraneux nettement cristallin. Toutefois, les cristaux ainsi obtenus sont trop petits pour être déterminés. La seconde méthode donne, au contraire, des cristaux beaucoup plus volumineux ; il suffit pour cela que la solution d'hydrate uraneux dans l'acide sulfurique soit assez fortement acidulée pour que la précipitation ne soit pas immédiate. L'oxalate uraneux se présente alors sous la forme de prismes rectangulaires allongés, blancs, légèrement verdâtres, insolubles dans l'eau. Chauffé dans un courant d'hydrogène, cet oxalate se transforme en oxyde UO_2 pyrophorique. La potasse et la soude le décomposent en donnant un volumineux précipité d'hydrate uraneux.

L'analyse de ce composé conduit à la formule $(CO_2)_3U, 6H_2O$

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Eau 0/0.....	20.8	20.2	20.5

Arséniate uraneux. — Les deux méthodes qui m'ont servi à obtenir l'oxalate cristallisé permettent également de préparer l'arséniate ; mais ici, c'est la première méthode qui fournit les meilleurs résultats.

L'hydrate uraneux récemment précipité, mis au contact d'une solution étendue et froide d'acide arsénique, se transforme lentement en arséniate, cristallisé en fines aiguilles stables à la température ordinaire. Ce composé est coloré en vert pâle, comme la plupart des sels uraneux ; il est insoluble dans l'eau, mais soluble en partie dans un excès d'acide arsénique, ce qui semble indiquer l'existence d'un composé plus acide dont je poursuis l'étude.

L'analyse de cet arséniate s'accorde avec la formule



	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Uranium 0/0	43.0	43.1	43.1
Arsenic 0/0	27.1	27.2	26.9
Eau 0/0.....	6.6	6.2	6.4

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Sabatier, à l'Université de Toulouse.)

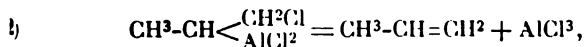
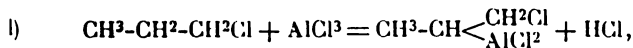
N° 138. — Action du chlore sur le chlorure de propyle en présence du chlorure d'aluminium anhydre; par M. A. MOU-NEYRAT.

Dans les communications antérieures, que j'ai eu l'honneur de faire à la Société chimique, j'ai montré qu'on pouvait, en se servant de chlorure d'aluminium anhydre, préparer avec de bons rendements un grand nombre de dérivés chlorés de la série de l'éthane. J'ai de plus établi que cet agent de chloruration devait ici son action chlorurante à la propriété qu'il possède de créer, sur les carbures d'hydrogène saturés d'hydrogène et chlorés des *liaisons éthyléniques*. Il était intéressant de vérifier si cette action chlorurante était particulière à la série de l'éthane ou générale, et, dans ce cas, il y avait à l'étudier dans les homologues supérieurs, propanes, butanes, pentanes et hexanes.

Action du chlorure d'aluminium anhydre seul sur le chlorure de propyle ($\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{Cl}$).

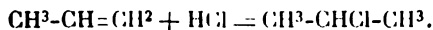
Dans un flacon parfaitement sec de 250 cc. de capacité, plongeant dans l'eau glacée et surmonté d'un réfrigérant ascendant vertical communiquant, par l'intermédiaire d'un flacon vide, (afin d'éviter les absorptions) avec un laveur à eau distillée, plaçons 100 gr. de chlorure de propyle dépourvu de toute trace d'eau. Par l'intermédiaire d'un large tube passant dans le bouchon du ballon et communiquant à l'aide d'un caoutchouc à gros diamètre avec un petit matras bien sec, on fait tomber en soulevant de temps en temps ce dernier, par petites portions, du chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé. Le chlorure d'aluminium se dissout en grande quantité dans le chlorure de propyle et cela sans dégagement gazeux à la température de 0°. En agitant de temps en temps le ballon, on arrive facilement à faire dissoudre, à 100 gr. de

chlorure de propyle, 15 gr. de chlorure d'aluminium anhydre. levons alors l'eau glacée et laissons le ballon reprendre lentement la température du laboratoire. Nous apercevons deux couches, l'inférieure brunâtre est constituée par la dissolution de Cl^3 dans le chlorure de propyle, la supérieure est incolore et formée de chlorure de propyle pur. Au niveau de ces deux couches existent des bulles gazeuses; ce dégagement, faible à la température ordinaire, devient torrentiel à $30-35^\circ$. Les produits gazeux de cette réaction sont constitués par de l'acide chlorhydrique qui retient l'eau distillée et un gaz qui s'échappe du flacon avec effervescence. Ce dernier est dirigé dans du brome, et si au bout d'un certain temps on détruit par la soude faible le brome en excès, on trouve comme résidu un liquide incolore plus lourd que l'eau. Ce liquide, lavé à l'eau distillée, séché au CaCl_2 , bout exactement à 42° ; sa densité à 16° est égale à 1,941. Ce bromure est du bromure de propylène $\text{CH}^3\text{-CHBr-CH}^2\text{Br}$. De plus, si on dirige ce gaz à la sortie du laveur dans le réactif de Denigès (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 19-20, p. 496) placé dans un tube d'essai et porté à l'aide d'un B.-M. à $80-85^\circ$, il donne au bout de quelques instants un précipité jaune, tout comme le fait le propylène. J'en conclus que, parmi les produits gazeux de cette réaction, il y a de l'acide chlorhydrique et du propylène. Les réactions suivantes tiennent compte de la formation de ces deux corps :



Cette décomposition avait été déjà observée par Kerez (1).

Ce fait nous explique, dans une certaine mesure, pourquoi, lorsqu'on fait agir par la méthode de MM. Friedel et Crafts le chlorure de propyle ($\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{CH}^2\text{Cl}$) sur le benzène, en présence de AlCl_3 , on tombe sur l'isopropylbenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ et non sur le propylbenzène ($\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^3$). Cela tient probablement à ce que, à la température à laquelle on opère, le chlorure de propyle se décompose tout d'abord, ainsi que l'indiquent les deux équations précédentes, en propylène et acide chlorhydrique, puis ces deux gaz se recombinant en sens inverse donnent du chlorure d'isopropyle $\text{CH}^3\text{-CHCl-CH}^3$.



1) KEREZ. *Lieb. Ann. Ch.*, t. 231, p. 306.

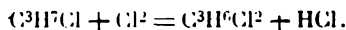
ce dernier corps agissant sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium doit évidemment donner l'isopropylbenzène.

Propylène et acide chlorhydrique ne sont pas les seuls produits de décomposition du chlorure de propyle sous l'influence de AlCl_3 .

Chauffons, en effet, légèrement le ballon à $30-35^\circ$ afin d'activer la décomposition de la couche supérieure, c'est-à-dire du chlorure de propyle, et jetons la solution fortement brunâtre que l'on obtient comme résidu, dans l'eau chlorhydrique. Lavons à plusieurs reprises et séchons au chlorure de calcium. On obtient ainsi un liquide épais, lourd, fortement coloré, qui commence à passer à la distillation à 48° , puis, tandis que la distillation continue, le thermomètre monte continuellement sans s'arrêter, tant qu'il reste du liquide dans le ballon. Dans plusieurs de ces distillations, il est allé jusqu'à 400° . N'ayant pu obtenir de liquide passant à point fixe, il m'a été impossible de caractériser ces produits. Ce sont probablement des carbures résultant de la condensation, sous l'influence de AlCl_3 , de plusieurs molécules de chlorure de propyle. Ce n'est là du reste qu'un cas particulier d'une propriété générale du chlorure d'aluminium. Nous verrons, en effet, que des corps analogues prennent naissance, lorsqu'on traite dans les mêmes conditions le chlorure d'isobutyle, le chlorure d'isoamyle et le chlorure d'hexyle.

Chloruration du chlorure de propyle en présence du chlorure d'aluminium anhydre. Préparation de $(\text{CH}^3-\text{CHCl}-\text{CH}^2\text{Cl})$.

En suivant les mêmes indications et en prenant les mêmes précautions que dans l'expérience précédente, on place dans le ballon, qu'on prend ici de 350 cc., 250 gr. de chlorure de propyle dépourvu de toute trace d'eau. On refroidit avec de l'eau additionnée de glace. A l'aide d'un tube coudé à angle droit, passant dans le bouchon et plongeant jusqu'à 1 centimètre du fond du ballon, on fait arriver un rapide courant de chlore parfaitement sec. En soulevant le petit ballon contenant le chlore d'aluminium, on fait tomber de ce corps 0° , $25-0^\circ$, 30 à la fois, environ toutes les 5 minutes, dans le chlorure de propyle souvent agité. Tandis que le chlore s'absorbe rapidement, la masse devient fortement colorée. Ayant pesé le ballon avant l'opération, on le pèse de temps en temps et on arrête le courant de chlore lorsque l'augmentation du poids correspond à l'équation

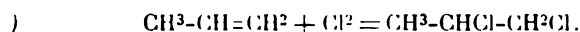
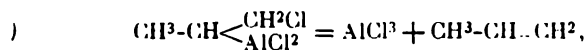
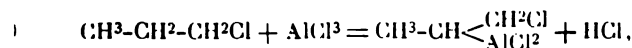


Pour les doses ci-dessus, soit 250 gr. de $(\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2\text{Cl})$, l'opération dure 5 ou 6 heures et exige 12 à 15 gr. de AlCl_3 .

Il est nécessaire dans cette opération, pour avoir de bons rendements, de prendre certaines précautions. D'abord il ne faut pas en un seul coup, surtout au début, ajouter une trop grande quantité de chlorure d'aluminium, sans quoi la réaction devient tumultueuse, et les torrents d'acide chlorhydrique et de propylène se dégagent et on perd ainsi du produit. De plus il est nécessaire, surtout au début, d'avoir une température basse, 0°, il faut donc constamment maintenir de la glace dans l'eau où plonge le ballon, et dans le cas où la réaction deviendrait trop vive en ajoutant une grande quantité de chlorure d'aluminium, modérer. Vers la fin de la chloruration, ces précautions sont moins utiles; on peut même supprimer en grande partie la glace. Lorsque la chloruration est terminée, on se place sous une hotte pour le tirage et on jette le contenu du ballon dans de l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique. On lave successivement à l'eau glacée et à la potasse. La masse qui, au début, était presque noire, devient après tous ces lavages presque incolore. Le liquide ainsi obtenu est séché puis soumis à la distillation fractionnée à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à 5 boules.

J'ai isolé après trois distillations fractionnées un peu de chlorure de propyle qui n'avait pas réagi; entre 96-97° une grande quantité de liquide à odeur agréable de chloroforme. Au-dessus de 100° il reste une faible portion de dérivés polychlorés supérieurs.

Le principal produit de cette réaction, c'est-à-dire le liquide passant à 96-97°, est tout entier constitué par du chlorure de propylène ($\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$) dont la formation résulte de la fixation de chlore sur le propylène au fur et à mesure de la formation de ce dernier gaz.

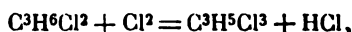


C'est là, si l'opération est bien conduite, un bon procédé de séparation de ce corps, car les rendements sont de 70 à 75 0/0 le rendement théorique.

Chloruration du chlorure de propylène.

On opère avec l'appareil de l'expérience précédente, on fait passer le courant de chlore sec dans 250 gr. de chlorure de propylène sec ($\text{H}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$), maintenu à 35°-40° auquel on ajoute d'un seul coup 2 gr. de chlorure d'aluminium; puis, par petites portions

d'environ 0^{gr},50, encore 13 gr. de ce corps, soit 15 gr. en tout. On arrête le courant de chlore lorsque l'augmentation de poids du ballon correspond à l'équation :



ce qui dure environ 5 heures.

A ce moment, et comme dans l'expérience précédente, on détruit le chlorure d'aluminium par l'eau ; on sèche et on distille à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à 4 boules.

Après une série de distillations fractionnées, on recueille tout d'abord, un peu de chlorure de propylène qui n'est pas entré en réaction, puis :

1° Entre 120-125° une faible portion d'un trichloropropane $\text{C}^3\text{H}^3\text{Cl}^3$, c'est probablement le trichloropropane (1, 2, 2) ($\text{CH}^3\text{-CCl}^2\text{-CH}^2\text{Cl}$).

2° La plus grande partie du produit de cette chloruration passe entre 132-140°, presque tout entier entre 135-137° à la pression normale. La densité de ce corps prise à 16° est égale à 1,353. Il donne à l'analyse : substance, 0^{gr},242 ; AgCl, 0^{gr},706 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 72.06 — calculé pour $\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}^3$: Cl, 72.2.

Le poids moléculaire déterminé à l'aide du benzène comme dissolvant a donné :

Substance..		2 ^{gr} ,26
Benzène		42,8
Point de congélation du benzène pur.....		5 ^{gr} ,30
— — — — —	tenant le corps en dissolution..	3,37

d'où :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}^3$.
$M = 49 \frac{5.28}{1.83}$	141	147

ce qui nous montre que ce liquide est un trichloropropane $\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}^3$.

Quelle est sa constitution :

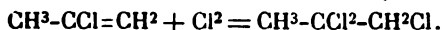
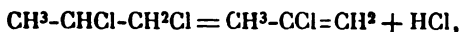
A priori, en se basant sur la propriété que possède le chlorure d'aluminium de créer des liaisons éthyliques sur les dérivés chlorés, on conçoit que dans le chlorure de propylène ($\text{CH}^3\text{-CHCl-CH}^2\text{Cl}$) le départ de HCl ne puisse se faire entre deux atomes de carbone que de trois façons ; si bien que par cette méthode, l'on ne peut avoir que trois isomères :

a) Si, en effet, le départ d'HCl dans ($\text{CH}^3\text{-CHCl-CH}^2\text{Cl}$) se fait

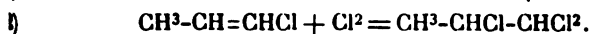
(3) (2) (1)

aux dépens de l'atome de carbone numéroté (1) et de l'atome

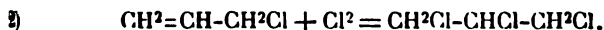
hydrogène du carbone numéroté (2), l'on arrivera au trichloropropane (1, 2.2) ($\text{CH}^3\text{-CCl}^2\text{-CH}^2\text{Cl}$)



β) Si ce même départ d'HCl se fait avec le chlore du carbone (2) un atome d'hydrogène du carbone (1), on aura le trichloropropane (1.1, 2) ($\text{CH}^3\text{-CHCl-CHCl}^2$)



γ) Enfin, si HCl se fait avec (Cl), du carbone (2) et un H du carbone (3), on arrive à la trichlorhydrine



Le principal dérivé chloré que j'ai obtenu dans cette chloruration, celui bouillant à 135-137° traité par la potasse alcoolique en excès, donne un dichloropropène bouillant à 75-78°, $\text{C}^3\text{H}^4\text{Cl}^2$. Ce dérivé se combine directement et avec avidité deux atomes de brome pour donner un dérivé chlorobromé $\text{C}^3\text{H}^4\text{Cl}^2\text{Br}^2$ qui bout en perdant de l'acide bromhydrique à 190-192°.

M. Friedel (*Bull. Soc. chim.*, t. 34, p. 129) a démontré que le corps susceptible de donner ces dérivés répondait à la constitution $\text{CH}^3\text{-CHCl-CHCl}^2$. J'en conclus que le principal produit de cette chloruration est du trichloropropane (1.1, 2). On a pour ce corps les rendements de 50 à 55 0/0 du rendement théorique.

3° A 158° on recueille une faible quantité d'un autre trichloropropane lequel, traité par la potasse solide comme l'ont indiqué Friedel et Reboul (*Ann. supp.*, t. 4, p. 229), donne tout comme la trichlorhydrine, traitée dans les mêmes conditions deux épichlorhydrines $\alpha\text{CH}^2=\text{CCl-CH}^2\text{Cl}$ bouillant à 94° et $\beta\text{CHCl}=\text{CH-CH}^2\text{Cl}$ bouillant à 106-109°. Il est à croire que le corps que j'ai eu dans cette réaction et passant à 158° est de la trichlorhydrine, mais les rendements en sont très faibles et ce n'est là qu'un procédé de formation.

4° Au-dessus de 160° passe une faible portion de tétrachloropropane que nous allons examiner dans l'expérience qui suit.

Chloruration du trichloropropane (1.1, 2) et de la trichlorhydrine.

Avec le dispositif déjà décrit, et 250 gr. de trichloropropane (1, 2) ($\text{CH}^3\text{-CHCl-CHCl}^2$) ajoutons d'un seul coup 15 gr. de AlCl^3

anhydre et bien pulvérisé, portons la température du ballon à 80-85° et faisons arriver un courant de chlore sec. Arrêtons ce courant de chlore lorsque l'augmentation de poids du ballon correspond à l'équation



Le liquide noir obtenu est traité par l'eau comme il a été déjà dit, entraîné à la vapeur, séché et distillé à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à deux boules. On recueille ainsi :

1° Entre 178-182° une grande quantité d'un liquide lourd dont la densité à 16° = 1.525, il donne à l'analyse : substance, 0^{gr},252; AgCl, 0^{gr},794 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 77.82 — calculé pour C³H⁴Cl⁴ : Cl, 78.00.

Le poids moléculaire a été déterminé à l'aide du benzène comme solvant :

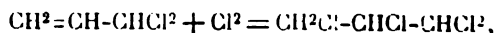
Matière.....	2 ^{gr} ,14
Benzène.....	38,2
Point de congélation du benzène pur.....	5°20
— — — — — tenant le corps en dissolution..	3,08

d'où :

	Trouvé.	Calculé pour C ³ H ⁴ Cl ⁴ .
M = 49 $\frac{6,6}{1,54}$	178	182

50 gr. de ce tétrachloropropane, placé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et placé sur un B.-M. sont chauffés avec une quantité de potasse supérieure à celle qui est nécessaire pour enlever 1 mol. d'acide chlorhydrique à C³H⁴Cl⁴ alcoolique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de chlorure de potassium. On verse alors le produit de la réaction dans un excès d'eau, le chlorure de potassium et l'alcool entrent en dissolution, tandis qu'il se précipite un liquide brun, lourd, dont la plus grande partie passe à 140° et répond à la formule C³H⁵Cl³. Ce corps donne en effet à l'analyse : matière, 0^{gr},223; AzCl, 0^{gr},659 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 72,9 — calculé pour C³H⁵Cl³ : Cl, 73.2.

Le tétrachloropropane que j'ai obtenu dans cette réaction a le même point d'ébullition, 179°, la même densité, 1.525 à 16° que celui obtenu par l'action du chlore sur le produit de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acroléine, c'est-à-dire :



J'en conclus que le dérivé tétrachloré que j'ai obtenu dans cette chloruration est le tétrachloropropane (1.1.2, 3)



cette constitution est encore corroborée par ce fait que la trichlorhydrine de la glycérine, obtenue par l'action du perchlorure de phosphore sur la dichlorhydrine ($\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CHOH}-\text{CH}^2\text{Cl}$), donne avec de bons rendements le même produit.

Or, la trichlorhydrine par création de liaisons éthyliques ne peut donner que deux dérivés tétrachlorés :



On voit qu'il n'y a que le dérivé (1.1, 2.3) qui puisse résulter soit de la chloruration du trichloropropane (1,1, 2) ($\text{CH}^3-\text{CHCl}-\text{CHCl}^3$), soit de la trichlorhydrine ($\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}^2\text{Cl}$).

2° A 194-196° passe une assez grande quantité d'un dérivé chloré qui donne à l'analyse : matière, 0^{gr}, 22; AgCl, 0^{gr}, 727 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 81,7 — calculé pour C^3HCl^5 : Cl, 81,98.

Ce dernier corps est donc un pentachloropropane $\text{C}^3\text{H}^1\text{Cl}^5$ dont la densité à 16° a été trouvée égale à 1.614.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 139. — Préparation et dérivés de l'acide α -diméthylglutarique; par M. E. E. BLAISE.

L'acide α -diméthylglutarique peut s'obtenir analytiquement par deux procédés : l'un basé sur l'oxydation de l'acide β -campholénique est dû à M. Béhal (1), l'autre repose sur la formation de cet acide dans l'oxydation de l'acide isolauronolique, ainsi que l'a montré M. Blanc.

J'ai expérimenté successivement ces deux méthodes. Le rendement final est sensiblement le même dans les deux cas, mais la préparation de l'acide isolauronolique, suivant le procédé de M. Blanc (2), étant beaucoup plus aisée que celle de l'acide β -campholénique, c'est à cette méthode qu'on doit donner la préférence.

On emploie l'acide isolauronolique de 1^{re} cristallisation,

(1) *Comptes rendus*, t. 121, p. 213 et 465.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 1191.

qui renferme encore un peu d'alumine. On introduit dans un ballon de 3 litres, à long col, 75 gr. de cet acide et un mélange de 545 cc. d'acide azotique pur et 455 cc. d'eau. On chauffe au bain-marie bouillant jusqu'à ce que des vapeurs nitreuses commencent à se dégager. On place le ballon sur un volet et on l'abandonne à lui-même; la réaction se continue très régulièrement et au bout de $3/4$ d'heure environ, tout l'acide isolauronique a disparu. On complète alors la réaction en chauffant au bain-marie bouillant pendant $1/2$ heure, puis on évapore au bain-marie, dans une capsule. Au résidu pâteux, on ajoute 300 gr. d'eau et on évapore à nouveau; on recommence trois fois encore la même opération, qui a pour but d'éliminer l'acide azotique. Finalement, on pousse l'évaporation le plus loin possible et on reprend le résidu, encore tiède, par 100 cc. de benzène. On filtre la solution pour séparer une petite quantité d'alumine, et on distille complètement le benzène au bain-marie. Le résidu constitue un acide diméthylglutarique impur auquel on ajoute 35 gr. de chlorure d'acétyle. On chauffe doucement, au bain-marie, à reflux, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique; l'acide est alors transformé en anhydride qu'on distille dans le vide.

On recueille la portion qui bout à $155-165^{\circ}$ sous 25 mm.; la fraction qui distille ensuite est recueillie à part et renferme encore une certaine quantité d'anhydride. Au delà de 170° , le contenu du ballon distillatoire commence à se décomposer avec dégagement de vapeurs nitreuses et la distillation doit être interrompue.

La première portion recueillie se prend rapidement en une masse cristalline. L'anhydride ainsi obtenu n'est pas encore parfaitement pur; pour le purifier, on le dissout dans son volume de benzène et on refroidit la solution dans la glace. L'anhydride cristallise et on le sépare par essorage; on facilite la cristallisation en ajoutant au liquide déjà refroidi de l'éther de pétrole, jusqu'à léger louche.

Pour transformer l'anhydride en acide, il suffit de le chauffer au bain-marie avec un léger excès d'eau; il entre en solution et il ne reste qu'à évaporer l'excès de dissolvant. On obtient ainsi une huile qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline blanche. L'acide est enfin purifié complètement par cristallisation dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène.

Un kilogramme d'acide camphorique fournit environ 400 gr. d'acide isolauronique qui donnent, par oxydation, environ 150 gr. d'acide diméthylglutarique.

L'acide diméthylglutarique cristallise en petites lamelles et fond

84°. Il est très soluble dans les dissolvants ordinaires, sauf l'éther de pétrole.

Sels. — Les sels de l'acide diméthyl-glutarique cristallisent difficilement; en particulier, les sels alcalins neutres. Les sels acides cristallisent beaucoup mieux.

Sel acide de potassium $C^7H^{11}O^4K$. — L'acide est divisé en deux portions; l'une étant neutralisée par la potasse, on y ajoute la seconde, puis on évapore dans le vide, sur l'acide sulfurique. Les résidus sont séchés sur une plaque de porcelaine poreuse. Il donne à l'analyse les résultats suivants : substance, 0^{gr},2938; O^4K^2 , 0^{gr},1310 — soit en centièmes, trouvé : K, 19.97 — calculé pour $C^7H^{11}O^4K$: K, 19.69.

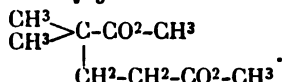
Sel acide d'ammonium $C^7H^{11}O^4.AzH^4$. — Ce sel a été préparé comme le précédent; il cristallise en lamelles brillantes. Comme le sel acide de potassium, il est extrêmement soluble dans l'eau. Il donne à l'analyse les résultats suivants : substance, 0^{gr},2047 à neutralisation par l'eau de baryte exige 4^{cc},3 d'une solution contenant 0,0903 de baryte par cc. — soit en centièmes, trouvé : Ba, 2.84 — calculé pour $C^7H^{11}O^4.AzH^4$: Ba, 2.80.

Sel de calcium $C^7H^{10}O^4Ca + 3H^2O$. — On l'obtient en faisant bouillir l'acide, en solution aqueuse, avec un excès de carbonate de calcium et en filtrant à chaud. On concentre très fortement au bain-marie, et le sel cristallise par refroidissement. Il a été obtenu déjà par M. Béhal (1). Il donne à l'analyse les résultats suivants : (I) substance, 0^{gr},5024; H^2O (à 130°), 0^{gr},1089 — (II) substance, 0^{gr},1143; SO^4Ca , 0^{gr},0784 — soit en centièmes, trouvé : H^2O , 21.67; Ca, 20.12 — calculé H^2O , 21.42; Ca, 20.20.

Sel de plomb $C^7H^{10}O^4Pb$. — Ce sel se prépare en neutralisant l'acide par la soude et ajoutant un léger excès d'azotate de plomb. Par concentration, puis refroidissement, le sel se dispose sous la forme de mamelons blancs, opaques. Il donne à l'analyse les résultats suivants : substance, 0^{gr},3963; SO^4Pb , 0^{gr},3276 — soit en centièmes, trouvé : Pb, 56.39 — calculé pour $C^7H^{10}O^4Pb$: Pb, 56.64.

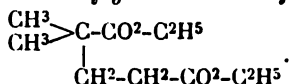
Sel de cuivre $C^7H^{10}O^4Cu$. — Ce corps s'obtient en traitant le sel de sodium par le sulfate de cuivre. On obtient un précipité bleu vert, analogue au vert de Scheele, qu'on lave et qu'on sèche à l'étuve à 100°. Ce sel est très peu soluble dans l'eau. Il donne à l'analyse les résultats suivants : substance, 0^{gr},2740; CuO , 0^{gr},0988 — soit en centièmes, trouvé : Cu, 28.79 — calculé pour $C^7H^{10}O^4Cu$: Cu, 28.70.

(1) *Comptes rendus*, t. 121, p. 213.

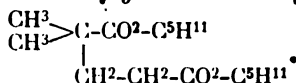
αα-Diméthylglutarate de méthyle

Cet éther a été obtenu en dissolvant l'acide dans dix fois son poids d'alcool méthylique absolu et saturant la solution d'acide chlorhydrique. On laisse pendant 12 heures en contact; on verse sur de la glace, on neutralise au moyen du bicarbonate de potassium et on décante l'éther qu'on sèche et qu'on distille.

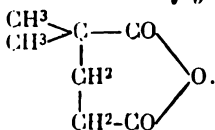
Le diméthylglutarate de méthyle constitue un liquide incolore, peu odorant, presque insoluble dans l'eau; il bout à 215-216°. Son analyse a donné les résultats suivants : substance, 0^{gr},3914; CO², 0^{gr},8230; H²O, 0^{gr},3215 — soit en centièmes, trouvé : C, 57.34; H, 9.12 — calculé pour C⁹H¹⁶O⁴ : C, 57.44; H, 8.51.

αα-diméthylglutarate d'éthyle

Cet éther a été obtenu comme le précédent; il bout à 235-236° et donne à l'analyse les résultats suivants : substance, 0^{gr},3311; CO², 0^{gr},5171; H²O, 0^{gr},2012 — soit en centièmes, trouvé : C, 61.02; H, 9.67 — calculé pour C¹¹H²⁰O⁴ : C, 61.11; H, 9.25.

αα-diméthylglutarate d'amylo

Ce corps constitue un liquide à odeur d'alcool amylique, bouillant à 287-291°. Il ne bout pas complètement sans décomposition, à la pression ordinaire. Son analyse a donné les résultats suivants : substance, 0^{gr},2423; CO², 0^{gr},6035; H²O, 0^{gr},2331 — soit en centièmes, trouvé : C, 67.92; H, 10.68 — calculé pour C¹⁷H³²O⁴ : C, 68.00; H, 10.66.

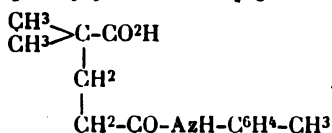
Anhydride αα-diméthylglutarique

Cet anhydride, déjà obtenu par M. Béhal (1), se prépare par

(1) *Comptes rendus*, t. 121, p. 213.

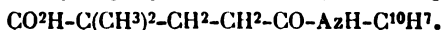
ion du chlorure d'acétyle sur l'acide. Il fond à 38-39° et bout à 3-160° sous 25 mm. Son analyse a donné les résultats suivants : substance, 0^{gr},2273; CO², 0^{gr},4909; H²O, 0^{gr},1458 — soit en centièmes, trouvé : C, 58.90; H, 7.12 — calculé pour C⁷H¹⁰O³ : C, 58.15; H, 7.04.

Acide p.-toylyl-α-diméthylglutaramique



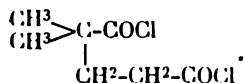
On prépare ce dérivé en dissolvant l'anhydride dans 5 fois son poids de benzène et ajoutant à la solution la quantité théorique de p.-toluidine. Il cristallise au bout d'un certain temps, et on le purifie par cristallisation dans l'alcool étendu; il fond alors à 151-152°. Son analyse a donné les résultats suivants : substance, 0^{gr},2825; CO², 0^{gr},6993; H²O, 0^{gr},1954 — soit en centièmes, trouvé : C, 67.51; H, 7.68 — calculé pour C¹⁴H¹⁹AzO³ : C, 67.46; H, 7.63.

Acide β-naphtyl-α-diméthylglutaramique



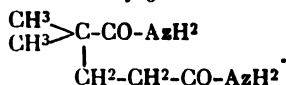
On l'obtient comme le précédent, mais à partir de la β-naphtylamine. Ce corps cristallise en fines aiguilles et fond à 151-152°. Son analyse a donné les résultats suivants : substance, 0^{gr},2764; CO², 0^{gr},7262; H²O, 0^{gr},1677 — soit en centièmes, trouvé : C, 71.65; H, 6.74 — calculé pour C¹⁷H¹⁹AzO³ : C, 71.57; H, 6.66.

Chlorure d'α-diméthylglutaryle



On introduit dans un ballon 10 gr. d'anhydride diméthylglutamique et 15 gr. de perchlorure de phosphore, puis on chauffe au reflux, au bain-marie, jusqu'à dissolution complète. On distille dans le vide et on recueille la portion 130-140° qu'on rectifie à nouveau.

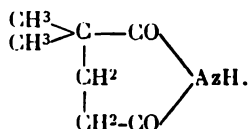
Ce chlorure constitue un liquide mobile, réfringent, à odeur désagréable. Il bout à 135-137° sous 35 mm. et s'hydrate rapidement au contact de l'air. Son analyse a donné les résultats suivants : substance, 0^{gr},3949; AgCl, 0^{gr},5740 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 35.98 — calculé pour C⁷H¹⁰O²Cl² : Cl, 36.04.

αα-diméthylglutaramide

Ce corps a été obtenu en versant goutte à goutte le chlorure dans l'ammoniaque aqueuse, refroidie dans la glace. On ne constate la formation d'aucun précipité. On évapore à sec, dans le vide, puis on reprend le résidu par l'alcool absolu et on filtre. Dans la solution, on précipite encore une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque par addition d'un volume égal d'éther, on filtre et on ajoute 10 volumes d'éther anhydre. On voit alors se déposer des gouttes huileuses qui, dans l'espace de quelques jours, se transforment en sphérocristaux qu'on lave avec un peu d'éther.

Ce corps est très soluble dans l'eau; on ne peut le faire cristalliser dans aucun solvant; il se dépose toujours sous forme huileuse avant de cristalliser. Il fond peu nettement à 169-172° et donne à l'analyse les résultats suivants : substance, 0^{gr},2124; AzH^P (Kjeldahl), 0^{gr},0463 — soit en centièmes, trouvé : Az, 17.95 — calculé pour C⁷H¹⁰O²(AzH²)² : Az, 17.72.

Peut-être ce corps est-il un mélange d'amides, symétrique et dissymétrique, mais toute séparation est impossible. Par action de l'ammoniaque sur l'éther diméthylglutarique à 110°, j'ai également obtenu une amide dont les propriétés sont absolument analogues à celles de la précédente. Je ne puis cependant pas me prononcer avec certitude sur l'identité de ces deux corps.

αα-diméthylglutarimide

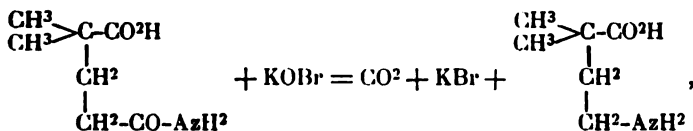
Ce corps a été obtenu en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec dans l'anhydride diméthylglutarique maintenu en fusion. Quand il ne se dégage plus de vapeur d'eau, on distille le produit de la réaction. On obtient ainsi une masse cristalline qu'on purifie par recristallisation dans l'eau bouillante.

L'αα-diméthylglutarimide constitue des aiguilles brillantes, fusibles à 150°. Elle bout sans décomposition à 262-265°. Son analyse a donné les résultats suivants : substance, 0^{gr},3569; volume d'azote, 30^{cc}; température, 12°; pression, 766^{mm} — soit en centièmes, trouvé : Az, 10.05 — calculé pour C⁷H¹⁰O². AzH : Az, 9.92

140. — Transformation de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique en $\beta\beta$ -diméthyl- α -pyrrolidone; par M. E. E. BLAISE.

N'ayant réussi par aucun procédé à réaliser la synthèse de l'acide diméthylglutarique, j'ai cherché à le transformer, par une dégradation méthodique, en un corps obtenu synthétiquement. J'ai réussi à transformer en la diméthylpyrrolidone que j'ai obtenue, d'autre part, par réduction de l'éther cyanodiméthylpropionique (1); sa constitution ne peut donc faire aucun doute.

J'ai eu recours à la méthode d'Hofman



la réaction a été conduite de la manière suivante :

L'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique étant dissymétrique, peut donner deux monoamides. Celle que je voulais obtenir dérive du carboxyle plus énergique; je devais donc lui donner naissance en traitant l'anhydride diméthylglutarique par l'ammoniaque.

On introduit dans un ballon 25 gr. d'anhydride diméthylglutarique 100 gr. d'alcool absolu. D'autre part, on dissout 7 gr. de gaz ammoniac dans 150 gr. d'alcool absolu, et on ajoute cette solution, goutte à goutte, au premier mélange, refroidi dans la glace. Lorsqu'on a ajouté la totalité de la liqueur ammoniacale, on abandonne le produit de la réaction pendant 2 heures, à la température ambiante, puis on chauffe pendant un quart d'heure vers 60°. On dissout alors 4 gr. de sodium dans 60 gr. d'alcool absolu et on verse goutte à goutte cette solution dans le liquide ammoniacal. On transforme ainsi le diméthylglutaramate d'ammonium en sel de sodium. Déjà à froid, on constate la production d'un louche à la précipitation partielle de ce sel. Le mélange est alors distillé sec, au bain-marie, dans le vide. Au cours de cette opération, la précipitation du diméthylglutaramate de sodium devient abondante. On obtient comme résidu une masse solide, blanche, qu'on dissout, encore chaude, dans 35 gr. d'eau.

D'autre part, on verse goutte à goutte 29 gr. de brome dans un mélange de 100 cc. de lessive de potasse ($D = 1,386$; $\text{KOH } 0/0 = 35$), 100 cc. d'eau distillée, en ayant soin d'éviter une élévation notable de température. La solution d'hypobromite alcalin ainsi

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 21, p. 542.

obtenue est versée dans la solution de diméthylglutaramate de sodium, ces deux solutions étant froides, et le tout est vivement agité. Le mélange est abandonné à lui-même. On constate qu'à bout de quelques instants la température s'élève; elle atteint bientôt 50 à 55°, puis s'abaisse; en même temps la liqueur, d'abord jaune, devient presque incolore. Lorsque la température s'abaisse on porte le ballon sur un bain-marie et on le maintient à 60° pendant une demi-heure.

La réaction est alors terminée; on ajoute une petite quantité de bisulfite de sodium pour détruire l'hypobromite qui pourrait en exister, on refroidit la solution et on y verse avec précaution cause du violent dégagement d'acide carbonique qui se produit. On ajoute 100 cc. d'acide chlorhydrique concentré.

On distille la liqueur obtenue à sec, dans le vide, puis on ajoute au résidu 100 gr. d'alcool absolu et on sature d'acide chlorhydrique. On laisse le mélange en repos pendant 12 heures, puis on le verse sur un entonnoir en porcelaine et on lave le résidu avec un peu d'alcool absolu.

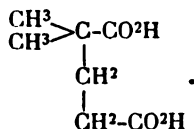
La solution alcoolique renferme l'acide à l'état de bromure d'éther, l'acide bromhydrique provenant de l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le bromure de potassium en présence duquel on effectue la saturation. De cette solution, on évapore complètement l'alcool par distillation dans le vide. Le résidu pèse environ 40 gr., est redissous, après refroidissement, dans un peu d'eau et la solution est épuisée deux fois à l'éther pour éliminer les impuretés solubles dans ce solvant. La solution aqueuse colorée en jaune clair, est évaporée sur l'acide sulfurique, dans le vide. Lorsque la concentration est suffisante, on voit se former des aiguilles prismatiques bien distinctes; parfois, au contraire, la cristallisation s'effectue en masse. Avant que la dessiccation ne soit complète, on essore la masse et on la comprime à la presse entre des doubles de papier à filtrer. Les cristaux sensiblement incolores ainsi obtenus sont redissous dans le moins possible d'alcool absolu et la solution est filtrée pour séparer des traces de bromure de potassium. A la solution alcoolique, on ajoute ensuite de l'acide anhydre, jusqu'à léger louche; la liqueur, abandonnée à elle-même, laisse alors déposer une abondante cristallisation d'aiguilles blanches qu'on essore, lave avec un peu d'éther et sèche à l'étuve.

Le corps ainsi obtenu fond à 141°, il est identique au bromure de γ -amino- $\alpha\alpha$ -diméthylbutyrate d'éthyle que j'ai obtenu par la réduction de l'éther cyanodiméthylpropionique. Un dosage de brome a donné le résultat suivant : substance, 0.5716; Azote,

umétrique), 0^{sr},12106, soit en centièmes, trouvé : Br, 33.15 — calculé pour C⁸H¹⁷AzO².HBr, Br : 33.33.

L'identification a été complétée par la transformation en chlorhydrate fusible à 112° et sulfate qui fond en se décomposant à 145°. Enfin, à partir du bromhydrate, je suis arrivé, par la méthode indiquée, à une pyrrolidone fusible à 65-67°, identique à celle j'ai préparée synthétiquement, et dont l'analyse m'a fourni les chiffres suivants : substance, 0^{sr},2541; CO², 0^{sr},5923; H²O, 0^{sr},2231 soit en centièmes, trouvé : C, 63.57; H, 9.71 — calculé : C, 63.71; H, 9.73.

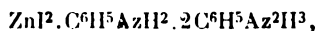
La transformation de l'acide diméthylglutarique d'oxydation en diméthyl- α -pyrrolidone démontre avec certitude que la constitution de cet acide est bien la suivante



41. — Combinaisons mixtes des sels métalliques avec la phénylhydrazine et une autre base organique; par M. J. MOITESSIER.

Certaines combinaisons de sels métalliques avec la phénylhydrazine peuvent s'unir à de nouvelles molécules de phénylhydrazine quand on les traite par un excès de cette base; les nouvelles combinaisons qui se forment peuvent également s'obtenir directement en faisant agir un grand excès de phénylhydrazine sur les sels métalliques (1). De même, certains composés de sels métalliques et de phénylhydrazine peuvent se combiner avec une autre base organique (aniline, naphtylamine), en formant des combinaisons mixtes; on peut également obtenir de ces combinaisons mixtes par l'action simultanée de la phénylhydrazine et d'une autre base organique sur les sels métalliques.

Iodure de zinc aniline-phénylhydrazinique



On obtient en ajoutant 3 molécules d'aniline à 1 molécule de $\text{C}_6\text{H}_5\text{AzH}_3$ en solution alcoolique saturée à la température ordinaire et en refroidissant le mélange vers -20°. La cristallisa-

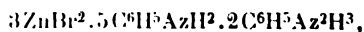
tion du produit n'a pas lieu spontanément, mais en ajoutant à un mélange quelques cristaux obtenus par l'évaporation d'une goutte de ce mélange à la température ordinaire, il se forme peu à peu un précipité cristallin formé de fines aiguilles réunies en touffes. On filtre rapidement le liquide à la trompe, on lave le précipité avec l'alcool refroidi à -20° , on l'essore et on le dessèche dans le vide.

Le composé ainsi obtenu présente les réactions de l'iodure de zinc, de la phénylhydrazine (réduction de la liqueur de Fehling) et de l'aniline. Pour y déceler l'aniline, on détruit d'abord la phénylhydrazine en versant une solution aqueuse du composé en excès de liqueur de Fehling froide; quand la formation d'oxyde cuivreux et le dégagement d'azote sont terminés, on agite le mélange avec son volume d'éther. Par décantation et évaporation de l'éther on obtient un résidu qui, repris par un peu d'eau et traité par le chlorure de chaux, donne une belle coloration violette due à la présence de l'aniline. (Quand on traite de la phénylhydrazine par de la liqueur de Fehling dans les mêmes conditions, le résidu de l'évaporation de l'éther ne donne aucune coloration par le chlorure de chaux.) Ce procédé m'a permis de déceler l'aniline dans les autres combinaisons aniline-phénylhydraziniques décrites dans cette note.

J'ai dosé la phénylhydrazine dans l'iodure de zinc aniline-phénylhydrazinique, ainsi que dans les autres combinaisons mixtes de la même manière à préciser leur formule. Le procédé de dosage à l'iodure de zinc E. von Meyer n'étant pas applicable aux combinaisons mixtes, j'ai eu recours au procédé approximatif suivant : On détermine les quantités de combinaisons (en solution à 0,4 0/0) nécessaires pour décolorer à l'ébullition un volume connu de liqueur de Fehling étendue de 6 vol. d'eau et de 3 vol. d'ammoniaque pour empêcher la précipitation de l'oxyde cuivreux. Une détermination comparée avec un sel phénylhydrazinique de richesse connue en phénylhydrazine indiquait la valeur de 1 cc. de la liqueur de Fehling par 1 cc. de phénylhydrazine.

L'iodure de zinc aniline-phénylhydrazinique est soluble dans l'alcool et dans l'éther, légèrement soluble dans l'eau, dans le chloroforme et dans le benzène. Il fond à 180° et se décompose en boursofflant à quelques degrés au-dessus.

Le bromure de zinc aniline-phénylhydrazinique

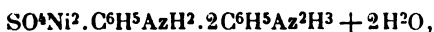


a été obtenu en mélangeant à chaud dans une fiole d'Erlenmeyer 4 molécules d'aniline et 1 molécule de $\text{ZnBr}^2.2\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{H}^3$ et

à 7 p. 100 dans l'alcool à 95°. On fait refroidir rapidement le mélange dans un courant d'eau sans agiter; il se forme un volumineux précipité blanc, cristallin, constitué par de longues aiguilles et courbes réunies en grosses touffes soyeuses. On filtre à la pelle, on essore soigneusement le précipité et on le dessèche le vide.

Le composé ainsi obtenu est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau et dans l'éther, insoluble dans le chloroforme et dans le benzène.

sulfate de nickel aniline-phénylhydrazinique



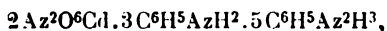
On prépare en délayant 1 molécule de sulfate de nickel cristallisé avec 100 parties pulvérisées dans un mélange de 3 mol. d'aniline et de 2 mol. de phénylhydrazine, additionné de la moitié de son volume d'alcool. On obtient au bout de quelques minutes une pâte de consistance ferme, qu'on épuise par l'alcool quelques heures après, qu'on filtre et qu'on dessèche dans le vide.

Le composé obtenu contient 6,19 de S et 43,01 de C 0/0, soit 1 at. de S pour 18 at. de C; le dosage approximatif de la phénylhydrazine indique 2 mol. de cette base pour 1 mol. d'aniline. La teneur en eau n'a pu être dosée directement, car le composé se décompose peu à peu à 100°; mais, d'après la composition centésimale, on voit que le composé doit renfermer 2 molécules d'eau.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{SO}^4\text{Ni}^2. \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2. 2\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2.$	
		Anhydre.	+ 2H ² O.
S.....	6.19	6.80	6.40
C.....	43.01	46.55	43.20

Le sulfate de nickel aniline-phénylhydrazinique se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanc-verdâtre, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

azotate de cadmium aniline-phénylhydrazinique



On prépare en ajoutant à 1 molécule d'azotate de cadmium (en solution alcoolique à 6 0/0) un mélange de 3 mol. de phénylhydrazine et de 3 mol. d'aniline, étendu de 3 fois son volume d'alcool. Il se forme presque immédiatement un précipité bien cristallisé, qu'on filtre à l'alcool et qu'on dessèche dans le vide. La combinaison est

peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther; ~~de~~ fond à 195° en se décomposant.

L'iodure de zinc α -naphthylamine-phénylhydrazinique



se prépare en ajoutant à 1 mol. d'iodure de zinc (en solution alcoolique à 40 0/0) un mélange formé de 2 mol. de phénylhydrazine et de 2 mol. d' α -naphthylamine (en solution alcoolique à 20 0/0). Au bout d'un quart d'heure, la combinaison mixte commence à se séparer et il se fait peu à peu de belles houppes soyeuses de longues aiguilles prismatiques. On filtre à la trompe, on lave les cristaux avec peu d'alcool, on les essore soigneusement sur plaque poreuse et on les dessèche dans le vide.

Le produit ainsi obtenu est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther, insoluble dans le chloroforme qui lui enlève de la naphthylamine. Il se décompose rapidement vers 115°.

La présence de l' α -naphthylamine a été décelée dans cette combinaison, en décomposant la phénylhydrazine par un excès de réactif cupro-potassique, comme pour les combinaisons anilées, et en agitant le liquide avec de l'éther. Par évaporation de l'éther, on obtient des cristaux d' α -naphthylamine qui, dissous dans de l'eau alcoolisée, donnent avec le perchlorure de fer une belle coloration bleue.

L'iodure de zinc β -naphthylamine-phénylhydrazinique



a été obtenu en ajoutant à une solution alcoolique d'iodure de zinc à 40 0/0 deux fois son volume d'une solution alcoolique tiède contenant 10 0/0 de β -naphthylamine et 12 0/0 de phénylhydrazine; ces quantités correspondent à 1 mol. de ZnI^2 pour 1 mol. de β -naphthylamine et 2 mol. de phénylhydrazine. On laisse refroidir le mélange et on détermine la cristallisation de la combinaison mixte en ajoutant quelques cristaux obtenus par l'évaporation d'une goutte du mélange; la séparation de la combinaison dure plusieurs jours. On filtre à la trompe, on lave le produit avec peu d'alcool, on l'essore soigneusement et on le dessèche dans le vide.

La combinaison obtenue est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans le benzène et dans le chloroforme. Elle se décompose rapidement vers 155°.

en extraire de la β -naphtylamine, en opérant comme pour l'opération précédente.

Les bases organiques, notamment les bases pyridiques, comme l'aniline et la naphtylamine, des combinaisons avec la phénylhydrazine et les sels métalliques. Je me réserve d'étudier l'étude de ces combinaisons mixtes.

**I. — Sur le lemonal de l'essence de lippia citriodora;
par M. Ph. BARBIER.**

Dans une note parue récemment (1), M. Bouveault établit par ses expériences concluantes l'existence dans les divers lemonals aldéhydes $C^{10}H^{16}O$ isomériques; et, interprétant les résultats de certain nombre de réactions, il exprime l'opinion que ces aldéhydes doivent être considérées comme des isomères de position et non comme des isomères stéréochimiques.

Après la publication des travaux de M. Stiehl, j'avais repris la question dans le but de me procurer les divers corps par ce savant; ce travail m'a fourni quelques résultats nouveaux qui établissent également, mais par une voie différente, l'existence de deux lemonals isomères.

Très longtemps déjà, j'avais constaté dans l'essence extraite des feuilles du lippia citriodora (verbénacées) la présence d'une substance de formule $C^{10}H^{16}O$ tout à fait analogue au lemonal de l'essence de lemon-grass; j'avais même cru à une identité complète. Mais un examen plus attentif m'ayant révélé quelques différences, j'ai poursuivi mes recherches sur cette substance.

L'essence de lippia citriodora, soumise à la distillation fractionnée sous pression réduite, donne 65 à 70 0/0 environ d'un liquide à odeur citronnée, inactif sur la lumière polarisée, et bouillant à

103-108° sous 10 mm. L'analyse de cette fraction conduit à la formule $C^{10}H^{16}O$. A l'oxydation, cette aldéhyde fournit exactement les mêmes produits que le lemonal; par ébullition avec la dissolution de carbonate de potassium, elle se dédouble comme ce dernier, en acétophénone (2.2.6) et éthanal. Il faut donc lui attribuer la même constitution qu'au lemonal, ou tout au moins une structure isomérique susceptible d'engendrer les mêmes produits d'oxydation et de dédoublement par hydratation.

L'essence, soumise à l'action 103-108°, traitée par l'hydroxylamine, donne une substance bouillante à 119-120° sous 10 mm., constituant le produit

principal de la réaction; on observe la formation simultanée d'une faible quantité d'une oxime isomérique bouillant à 143-145° sous 10 mm. identique à la lemondaldoxime. L'oxime bouillant à 119-120° a donné à l'analyse : (I) C, 72.1; H, 10.7 — (II) C, 71.9; H, 10.1. — Théorie : C, 71.8; H, 10.1; c'est un isomère de la lemondaldoxime. Cette isomérisie pouvant être attribuée à l'introduction de l'azote dans la molécule, j'ai répété à cinq reprises différentes la préparation de l'oxime sur le lemondal de l'essence de lemond-grass et sur le lemondal de l'essence de lippia, les deux expériences étant conduites parallèlement et dans des conditions identiques; dans toutes les opérations, le lemondal du lemond-grass m'a fourni l'oxime bouillant à 143-145°, tandis que le lemondal du lippia me donnait l'oxime bouillant à 119-120°. Ce résultat exclut l'hypothèse d'une stéréoisomérisie due à l'azote.

L'action du bisulfite de sodium confirme cette conclusion. Si on traite la portion 106-108° de l'essence de lippia par le bisulfite de sodium, suivant les indications de Stiehl, on obtient d'abord une combinaison cristallisée très abondante, qui ne tarde pas à se liquéfier spontanément avec une élévation de température pouvant atteindre 40°; il se sépare une huile et les trois quarts environ de l'essence restent dissous dans le liquide bisulfiteux. Une dissolution de soude caustique sépare facilement l'aldéhyde et une seule distillation dans le vide la donne tout à fait pure et bouillant à 107° sous 10 mm. Cette aldéhyde régénérée de la combinaison bisulfiteux, combinée à l'hydroxylamine, fournit exclusivement l'oxime bouillant à 143-145° sous 10 mm., c'est-à-dire une oxime identique à celle que l'on obtient en traitant l'essence de lemond-grass rectifiée par l'hydroxylamine. Ainsi, l'action du bisulfite de sodium, même ménagée, modifie profondément l'essence primitive et lui fait perdre la propriété de donner l'oxime bouillant à 119-120°. Cette dernière oxime peut se transformer directement dans son isomère bouillant à 143-145°. Pour cela, on la dissout dans l'éther anhydre, et on sature la dissolution de gaz chlorhydrique sec. Le produit de la réaction est lavé à l'eau, puis au carbonate de sodium, et après élimination de l'éther, le résidu est soumis à la distillation fractionnée dans le vide. J'ai obtenu ainsi, à côté d'une assez forte proportion de l'oxime primitive inaltérée, une notable quantité d'oxime bouillant à 143-145° sous 10 mm., laquelle a donné à l'analyse les chiffres qui correspondent à la formule $C_{10}H_{17}AzO$. Il est à noter que dans cette réaction l'oxime du lippia en dissolution dans l'éther ne donne pas de combinaison chlorhydrique solide, tandis que celle du lemond-grass fournit presque immédia-

ment un précipité blanc abondant de lamelles nacrées. Pour examiner ce qui est relatif à cette nouvelle oxime, je mentionnerai la réaction de l'anhydride acétique sur ce corps, réaction très différente de celle que l'on observe avec l'oxime du lemonal.

L'oxime bouillant à 119-120° se dissout dans l'anhydride acétique sans dégagement de chaleur, et après une ébullition de 2 heures environ, on obtient, lorsqu'on s'est débarrassé de l'acide acétique, une faible quantité de nitrile lemonique bouillant à 114-115° sous 0 mm., pour lequel l'analyse a donné les chiffres ci-dessous, trouvé : C, 80.44; H, 10.46 — théorie pour $C^{10}H^{15}Az$: C, 80.53; H, 10.06. Le rendement est très mauvais, et on retrouve la majeure partie de la substance mise en œuvre, sous forme d'huile passant à température plus élevée, sans point d'ébullition fixe. Dans les mêmes conditions, l'oxime du lemonal bouillant à 143-145° réagit immédiatement sur l'anhydride acétique avec une forte élévation de température, et le rendement en nitrile lemonique est excellent. Le lemonal de l'essence de lippia bouillant à 106-108° sous 10 mm., traité en dissolution alcoolique par le chlorhydrate de semicarbazide et un petit excès de carbonate de sodium, fournit un mélange de semicarbazones dans lequel prédomine la modification fusible à 171°. Avec le lemonal du lemon-grass obtenu par simple rectification de l'essence, ainsi qu'avec celui de l'essence de lippia régénéré de la combinaison bisulfite, c'est au contraire la modification fusible à 135° qui se forme en quantité prédominante.

Ces expériences, jointes à celles de M. Bouveault, mettent hors de doute l'existence de deux lemonals isomères. La nature de l'isomérisie qui distingue ces deux modifications reste douteuse, et les réactions qu'elles présentent peuvent s'interpréter soit dans l'hypothèse d'une isomérisie de position, soit dans celle de l'isomérisie stéréochimique.

Bien que l'on ne connaisse pas d'aldéhydes stéréoisomères, je suis porté à croire que c'est à ce dernier genre d'isomérisie qu'il faut attribuer les différences que l'on observe entre les deux lemonals.

Je base cette opinion sur ce fait que le lemonal du lemon-grass et celui du lippia se comportent d'une façon absolument identique vis-à-vis du bisulfite de sodium, c'est-à-dire qu'ils fournissent d'abord une combinaison bisulfite cristallisée qui, abandonnée à elle-même, s'échauffe spontanément et se liquéfie en même temps qu'une certaine quantité d'aldéhyde est régénérée; la solution bisulfite renferme à l'état de dérivé sulfoné la majeure partie de l'aldéhyde employée, et celle-ci peut être mise en liberté par l'action de la soude caustique en dissolution concentrée et froide.

Les travaux de Max Muller (*Ber.*, t. 6, p. 1441) sur l'acroléine, et de Heusler (*Ber.*, t. 24, p. 1805) sur l'aldéhyde cinnamique montrent que cette manière d'être vis-à-vis du bisulfite de sodium est particulière aux aldéhydes renfermant le groupe $=\text{CH}\cdot\text{CHO}$; il en résulte que les deux aldéhydes en question, se comportant de même avec le bisulfite de sodium, doivent contenir toutes les deux

le même groupement $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CHO} \end{array}$ et que, par suite, les diver-

gences qu'elles présentent ne peuvent étre dues qu'à la stéréoisomérisation éthylénique.

L'existence de deux ionones et de deux amides isolémoniques n'est pas incompatible avec cette manière d'envisager la question; c'est une isomérisation de position qui se produit au moment de la fermeture de la chaîne sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, et qui s'explique aisément par une fixation et un départ d'eau soit à droite, soit à gauche du carbone lié au méthyle; l'hypothèse qui consiste à envisager les deux lemonals comme des isomères stéréochimiques ne paraît donc expliquer très bien tous les faits observés; je reconnais néanmoins que de nouvelles recherches sont nécessaires avant de l'admettre définitivement.

Je dois à l'obligeance de M. J. Gras, parfumeur à Cannes, l'essence de lippia citriodora qui a servi à mes recherches. Je le prie d'agréer tous mes remerciements.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur les applications de l'aluminium; A. DITTE (*C. R.*, t. 128, p. 971; 17.4.99). — Réponse à la note de M. Moissan au sujet de l'altérabilité de ce métal.

G. ANDRÉ.

Sur la préparation et les propriétés d'un sous-phosphure de cuivre cristallisé; Georges MARONNEAU (*C. R.*, t. 128, p. 936; 10.4.99). — M. Moissan a montré récemment (*C. R.*, t. 128, p. 787) que, si l'on réduit du phosphate tricalcique par le charbon au four électrique, on obtient le phosphure cristallisé P^2Ca^3 . L'auteur étend cette réaction à d'autres phosphates. — Le phosphate de cuivre, réduit dans les mêmes conditions par le charbon, fournit un phosphate encaissé dans du cuivre métallique. Les culots métalliques qu'on prépare ainsi ont une composition qui varie avec la

du chauffage. Les cristaux de phosphore contenus dans la e fondue ont été isolés par la méthode électrolytique. La forme de ce phosphore est Cu^2P ; il existe dans le phosphore du nerce, d'où on l'isole par électrolyse. La densité de Cu^2P est à 6.4. Chauffé dans un courant de H, il perd du phosphore 1000°. Le fluor l'attaque avec incandescence à la temp. ordi avec formation de fluorure de phosphore et de fluorure de e. Cl, Br, I ne réagissent pas à froid sur lui; à chaud, I l'at- e. Il s'oxyde dans l'oxygène; S, à sa temp. de fusion, donne incandescence du sulfure de cuivre. A chaud, il se dissout AzO^3H , l'eau régale, HF mêlé de AzO^3H ; HCl l'attaque len- nt. SO^4H^2 donne $\text{SO}^2 + \text{S}$. G. ANDRÉ.

Sur un nouveau procédé de préparation du siliciure de fer :
; P. LEBEAU (*C. R.*, t. 128, p. 933; 10.4.99). — Du siliciure cuivre du commerce est mélangé, après pulvérisation grossière, 10 0/0 de limaille de fer pur. Le mélange, placé dans un set de charbon, est disposé dans le four électrique et chauffé 5 minutes. Le culot fondu est concassé et traité par AzO^3H du. L'excès de siliciure de cuivre est dissous, et l'on voit appa- e les cristaux de siliciure de fer empâtés de silice gélatineuse l'on dissout dans la soude. Le siliciure de fer obtenu de cette r répond à la formule SiFe ; celui préparé au four électrique M. Moissan, en unissant directement Si et Fe, avait pour for- : SiFe^2 . Le composé SiFe a déjà été obtenu par Frémy dans on du chlorure de silicium sur le fer au rouge et par Hahn. a pour densité 6.17; H et O ne l'altèrent pas au rouge; F l'atta- froid avec production de fluorure de fer; Cl et Br réagissent avec idescence au rouge sombre. Les acides minéraux étendus ou entrés ne l'attaquent pas, sauf le mélange $\text{AzO}^3\text{H} + \text{HF}$ qui le ut. Les alcalis fondus, les carbonates, le mélange de nitrate et rbonates alcalins l'attaquent facilement. Ainsi donc, l'emploi liciure de cuivre comme dissolvant du siliciure de fer permet réparer un corps SiFe bien cristallisé; le siliciure de cuivre à e temp. étant dissociable ou susceptible de céder Si à un métal ue Fe. G. ANDRÉ.

Sur les propriétés thermiques de la chaux préparée à diffé- s températures; Henri GAUTIER (*C. R.*, t. 128, p. 939; 99). — L'auteur cherche si les différences de vitesse que nte l'hydratation de la chaux préparée à diverses tempéra- (1000°, 1300°, 2000° fondue au four électrique) ne sont pas à une différence dans l'état moléculaire de cette chaux.

Or, l'étude calorimétrique de ces variétés de chaux montre que la chaleur de formation de la chaux à partir de ses éléments est la même, ainsi qu'il résulte des chiffres moyens suivants : Chaux cuite à $1000^{\circ} = 46\text{Cal},47$; chaux à $1200^{\circ} = +46\text{Cal},4$; chaux à $2000 = +46\text{Cal},5$; chaux fondue $= +46\text{Cal},54$. L'expérience a été faite en dissolvant CaO dans HCl dilué.

G. ANDRÉ.

Sur l'aptitude explosive de l'acétylène mélangé à des gaz inertes ; BERTHELOT et VIEILLE (*C. R.*, t. 128, p. 777 ; 27.3.99).

— Les auteurs ont étudié les propriétés explosives de mélanges gazeux formés, les uns d'acétylène et d'hydrogène, les autres d'acétylène et de gaz de l'éclairage, en diverses proportions. Ils ont antérieurement montré comment l'aptitude de l'acétylène gazeux à propager une décomposition excitée en un de ses points varie rapidement avec la pression. On retrouve cette même propriété dans les mélanges d'acétylène et de gaz inertes. Or, dans ce cas, comme dans la plupart des réactions explosives, il n'existe pas de pression critique déterminée au-dessus de laquelle la propagation soit assurée et au-dessous de laquelle elle soit impossible : il n'existe qu'une zone plus ou moins étendue de pressions dans laquelle la probabilité de propagation varie avec une extrême rapidité. — Les mélanges que les auteurs ont mis en œuvre étaient préparés à la pression ordinaire dans un gazomètre de 100 litres ; on refoule ce mélange à l'aide d'une pompe de compression dans une éprouvette d'acier muni d'un appareil pour la mesure des pressions, et d'un dispositif d'allumage par fil métallique porté à l'incandescence à l'aide d'un courant électrique. Après la réaction, on trouve dans l'éprouvette un charbon poreux, étudié déjà par les auteurs ; le manomètre indique une pression supérieure à la pression initiale du chargement : c'est là une conséquence générale de toute réaction exothermique opérée à volume constant. La conclusion pratique que l'on peut tirer de ces expériences est que le choix du gaz inerte, utilisé dans le mélange, joue un rôle important dans la question de sécurité d'emploi, dans celle du rendement lumineux et du prix de revient. On diminuera le risque d'explosion de l'acétylène en mélangeant à celui-ci des gaz décomposables avec absorption de chaleur, ceux-ci devant alors absorber pour leur propre compte une portion de l'énergie interne du composé endothermique. Mais aussi ces gaz abaisseront la temp. développée dans la décomposition propre de l'acétylène, aussi bien que dans sa combustion ; il y aura alors amoindrissement, dans une certaine mesure, des propriétés éclairantes.

G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

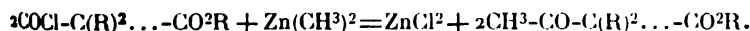
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

143. — Méthode générale de synthèse des acides cétoniques;
par M. E. E. BLAISE.

Aucune des méthodes actuellement employées ne se prête à la synthèse des acides cétoniques de la forme.

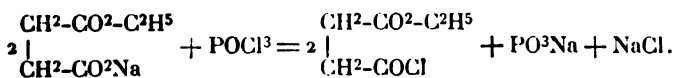


Or, les acides diméthyllévulique et diméthylhexanoïque, qui dérivent respectivement de l'oxydation du campholène et de l'acide campholénique, appartiennent précisément à ce type; j'ai donc dû chercher une nouvelle méthode pour réaliser leur synthèse. Cette méthode repose sur l'action du zinc-méthyle sur les chlorures éthers des acides bibasiques



A part le chlorure d'éthoxalyle, bien connu, on n'a obtenu jusqu'ici que deux chlorures éthers des acides bibasiques : ceux des acides malonique (1) et succinique (2), et encore à l'état très impur. Avant d'appliquer la réaction à des acides rares comme les acides α -diméthylsuccinique et diméthylglutarique, j'ai donc étudié le chlorure éther de l'acide succinique, ce qui m'a conduit à une nouvelle synthèse de l'acide lévulique.

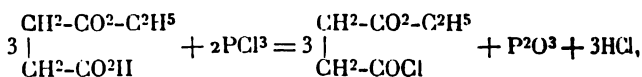
La réaction utilisée jusqu'ici pour obtenir le chlorure éther succinique consiste à traiter le succinate d'éthyle et de sodium par l'oxychlorure de phosphore et à distiller le produit de la réaction au bain d'huile, dans le vide



(1) HOFF, *Ber. d. ch. G.*, t. 7, p. 1572.

(2) MICHAELIS et HERMENS, *Ber. d. ch. G.*, t. 25, p. 2747.

Cette méthode est très défectueuse, vu le peu de stabilité des chlorures éthers qui sont décomposés au cours de la distillation, ou isomérisés, ainsi que je le montrerai plus loin. On évite cet écueil en faisant réagir le trichlorure de phosphore sur le succinate acide d'éthyle



et c'est la méthode que j'ai utilisée.

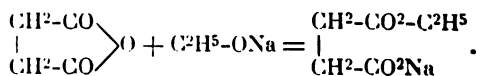
Préparation du succinate acide d'éthyle.

La préparation du succinate acide d'éthyle présente d'assez grandes difficultés. Ainsi que je le montrerai, l'éthérification de l'acide succinique porte presque simultanément sur les deux fonctions acides de ce composé et l'on ne peut pas isoler d'éther acide. Or, on sait que la marche de la saponification est absolument parallèle à celle de l'éthérification; il en résulte donc que, si l'on cherche à réaliser la saponification fractionnée de l'éther succinique neutre, on doit obtenir presque exclusivement du succinate neutre de sodium, la saponification portant simultanément sur les deux fonctions éther.

On constate en effet qu'il en est bien ainsi, et, lorsqu'à 1 molécule de succinate d'éthyle, en solution dans l'alcool absolu, on ajoute 1 molécule d'éthylate de sodium puis, avec précaution, 1 molécule d'eau, on obtient un précipité très abondant de succinate neutre de sodium, tandis qu'il ne reste en solution qu'une très faible proportion de succinate d'éthyle et de sodium. Il en est d'ailleurs ainsi quelles que soient les précautions dont on s'entoure.

J'ai donc abandonné cette méthode et j'ai eu recours à la suivante, applicable à tous les acides qui fournissent un anhydride et qui m'a donné des résultats satisfaisants.

Elle consiste à traiter l'anhydride de l'acide bibasique par l'éthylate de sodium



Même en opérant ainsi, on n'arrive pas à empêcher complètement la formation de succinate de sodium; toutefois, cette réaction n'est qu'accessoire lorsqu'on se place dans des conditions convenables.

On prépare parfois l'anhydride succinique par distillation de l'acide; cette méthode est mauvaise, car dans ces conditions,

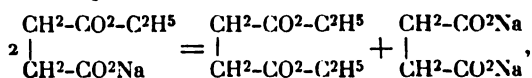
anhydridisation n'est jamais complète et le rendement en étheride se trouve diminué de ce fait. L'anhydride que j'ai utilisé a été éparé par action du chlorure d'acétyle sur l'acide, au bain-marie, à 50°.

La transformation en succinate d'éthyle et de sodium est effectuée la manière suivante.

Dans un matras, on introduit 50 gr. d'anhydride succinique dans 500 cc. d'alcool absolu. L'anhydride doit avoir été d'abord pulvérisé finement, car il est peu soluble dans l'alcool froid. La solution n'est d'ailleurs pas complète, mais cela ne gêne en rien la réaction. D'autre part, on dissout 11 gr. 5 de sodium dans 250 cc. d'alcool absolu et la solution obtenue, refroidie au préalable, est versée dans un entonnoir à brome. On plonge dans la glace le matras qui renferme l'anhydride et on y laisse tomber, goutte à goutte et très lentement, la solution d'éthylate alcalin, en ayant soin d'agiter vivement, pour obtenir un mélange homogène. L'introduction de la solution alcaline doit demander environ une heure; lorsqu'elle est terminée, on laisse le matras revenir à la température ambiante. Il renferme alors un précipité de succinate de sodium plus ou moins abondant, suivant que l'opération a été plus ou moins bien conduite. On filtre à la trompe sur un entonnoir à essorer en porcelaine, pour séparer le précipité, et on le lave avec un peu d'alcool absolu. La solution claire, qui renferme du succinate d'éthyle et de sodium, est distillée dans le vide, de manière à en éliminer l'alcool, et le résidu pâteux se prend au bout de quelques heures en une masse blanche. On peut d'ailleurs précipiter directement le sel-éther de sa solution alcoolique en y ajoutant 2 volumes d'éther; il se dépose alors sous la forme de floccules cristallins opaques constitués par de très fines aiguilles fines; mais ces cristaux sont difficiles à séparer par essorage. D'autre part, retiennent une grande quantité d'alcool; comme d'ailleurs ils sont hygrométriques et fondent à basse température lorsqu'ils sont imprégnés d'alcool, leur dessiccation doit être effectuée dans le vide. Ces difficultés m'ont fait donner la préférence à la première méthode. Le corps qu'elle fournit n'est cependant pas encore pur; il renferme une quantité de succinate éthylé correspondant à celle du sel disodique qui s'est formé. Pour éliminer cet éther, il suffit de dissoudre la masse dans l'eau et d'épuiser deux fois à l'éther; la solution aqueuse est alors acidifiée à l'hélianthine, par addition d'acide sulfurique étendu, puis lavée deux fois à l'éther. La solution éthérée est séchée sur le chlorure de sodium anhydre, puis l'éther est distillé dans le vide;

enfin, le résidu qui constitue le succinate acide d'éthyle est desséché complètement par un séjour de 48 heures sur l'acide sulfurique, dans le vide.

Il est assez difficile de comprendre comment les succinate disodique et diéthylique se forment dans la réaction précédente, leur production à partir du succinate mixte



n'ayant lieu qu'à une température beaucoup plus élevée et leur formation directe à partir de l'anhydride et de l'éthylate de sodium étant difficilement explicable.

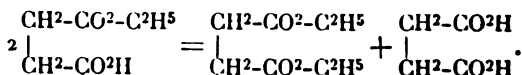
Succinate d'éthyle et de sodium. — Ce corps, obtenu par précipitation de sa solution dans l'alcool absolu, au moyen de l'éther anhydre, se présente en faisceaux d'aiguilles soyeuses affectant la forme de sphérocristaux opaques. Séché sur l'acide sulfurique, dans le vide, il constitue des mamelons blancs. Il est extrêmement soluble dans l'eau et déliquescent, très soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther et dans la ligroïne. Son analyse a donné les résultats suivants : substance, 0^{gr}, 4572 ; SO⁴Na², 0^{gr}, 1912 — soit, en centièmes, trouvé : Na, 13.53 — calculé pour C⁸H¹⁰O⁴Na, 13.69.

Succinate acide d'éthyle. — Le mono-éther succinique constitue un liquide huileux, à saveur très acide, à odeur âcre lorsqu'il est chauffé. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Analyse, substance, 0^{gr}, 3121 ; CO², 0^{gr}, 5632 ; H²O, 0^{gr}, 1951 soit en centièmes, trouvé : C, 49.21 H, 6.94 — calculé pour C⁸H¹⁰O⁴, C, 49.31 H, 6.84.

Lorsqu'on le distille dans le vide, ce corps bout très bien à 172° sous 42 mm. Cependant, le produit distillé est très impur ; il est, en effet, incomplètement soluble dans les carbonates alcalins, et la portion insoluble est constituée par du succinate diéthylique. D'autre part, vers la fin de la distillation, on voit se former de la vapeur d'eau et il reste dans le ballon une petite quantité d'acide et d'anhydride succinique. Ces faits s'expliquent aisément ; par suite d'une isomérisation particulière, le succinate monoéthylique se transforme en éther diéthylique et acide.

Cette altération, très limitée lorsqu'on distille dans le vide, est à peu près totale lorsqu'on essaie de distiller à la pression atmosphérique.



Il faut donc se garder de distiller l'éther-acide, même dans le cas, pour le purifier.

Préparation du chlorure-éther succinique.

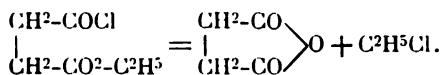
Ce chlorure s'obtient par action du trichlorure de phosphore sur succinate acide d'éthyle.

Dans un ballon surmonté d'un long tube de verre servant de frigérant, on introduit 30 gr. d'éther acide et 19 gr. de trichlorure de phosphore. A froid, on n'observe aucune réaction; on chauffe au bain-marie, sans dépasser la température de 70° qui est suffisante. On voit bientôt se former un trouble laiteux et se dégager de l'acide chlorhydrique. Au bout d'une demi-heure, la réaction est sensiblement terminée et l'anhydride phosphoreux forme au fond du ballon une couche huileuse. On laisse refroidir complètement et on décante la portion surnageante qui constitue le chlorure-éther.

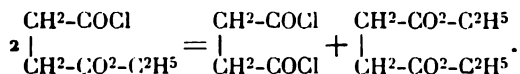
Le corps ainsi obtenu n'est pas parfaitement pur; il renferme une petite quantité de phosphore et d'anhydride succinique qui s'y dépose à la longue; il est cependant beaucoup plus pur qu'après distillation, car il est peu stable. Un dosage de chlore a donné le résultat suivant : substance, 0^{gr}, 2371; AgCl, 0^{gr}, 2094 soit, en centièmes, trouvé : Cl, 21.84 — calculé pour C⁶H⁹O³Cl 21.58.

Ce corps bout bien, dans le vide, à 115° sous 42 mm. Cependant le produit qu'on obtient ainsi est impur. Le chlorure-éther succinique subit, en effet, deux modifications sous l'influence de la chaleur : une décomposition et une isomérisation particulière.

La décomposition résulte de l'élimination d'une molécule de chlorure d'éthyle, avec formation d'anhydride succinique



L'isomérisation consiste en une transformation en dichlorure succinique et succinate diéthylique

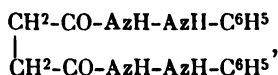


Ces altérations, partielles seulement lorsqu'on distille dans le vide, deviennent totales si l'on opère à la pression ordinaire. La seconde est d'ailleurs reversible.

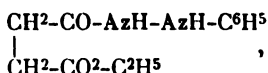
Si l'on distille, en effet, un mélange équimoléculaire de succinate diéthylique et de chlorure de succinyle, on obtient beaucoup

d'anhydride succinique; il est donc vraisemblable qu'il s'est formé d'abord du chlorure-éther instable qui, par perte de chlorure d'éthyle, s'est transformé en anhydride.

Lorsqu'on distille, même dans le vide, le chlorure-éther succinique, on obtient donc un mélange de chlorure-éther non altéré, de dichlorure et de diéther, l'anhydride restant dans l'appareil distillatoire. J'ai cherché une méthode qui me permit de mettre en évidence ces différents corps et de les séparer. J'ai eu recours à la phénylhydrazine. Cette base donne avec le chlorure de succinyle un dihydrazide



fusible à 167° et presque insoluble dans l'éther, tandis que le chlorure-éther fournit un hydrazide-éther



fondant à 107° et soluble dans ce solvant.

On dissout donc 15 gr. du chlorure-éther à essayer dans 150 cc. d'éther absolu, anhydre, et on verse peu à peu la liqueur obtenue dans une solution de 20 gr. de phénylhydrazine dans 200 cc. d'éther absolu. Il se forme un abondant précipité, mélange de dihydrazide et de chlorhydrate de phénylhydrazine. On essore rapidement et on lave le précipité avec un peu d'éther.

Le précipité, traité par l'eau bouillante, abandonne à celle-ci le chlorhydrate de phénylhydrazine, tandis que le dihydrazide reste sensiblement insoluble.

D'autre part, la solution étherée est distillée; le résidu constitue un liquide huileux qu'on reprend par l'eau bouillante. La liqueur est alors filtrée sur un papier mouillé. La solution renferme l'hydrazide-éther, tandis que le succinate diéthylique reste sur le filtre. L'hydrazide-éther cristallise par refroidissement de sa solution aqueuse.

Lorsqu'on applique cette méthode au chlorure-éther succinique distillé dans le vide, on constate que le rendement en hydrazide-éther est relativement très faible, environ 30 0/0 du rendement théorique. Le dihydrazide et l'éther succinique sont, d'autre part, en proportion très notable. Le rendement en hydrazide-éther atteint, au contraire, 75 à 80 0/0 lorsqu'on opère avec le chlorure-éther non distillé, préparé suivant la méthode que j'ai indiquée.

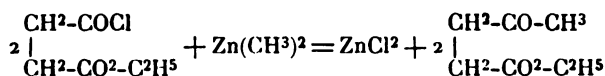
es faits précédents, il résulte que, pour obtenir un chlorure pur, ou sensiblement, il faut traiter l'acide-éther correspondant par le trichlorure de phosphore à la plus basse température possible et se garder de soumettre le produit de la réaction à une ébullition qui l'altère profondément.

N° 144. — Nouvelle synthèse de l'acide lévulique;
par M. E. E. BLAISE.

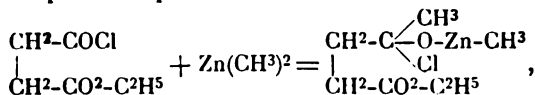
cette synthèse a été réalisée par action du zinc-méthyle sur le chlorure-éther succinique.

à la manière dont on effectue cette réaction a une très grande influence sur le rendement qu'on obtient.

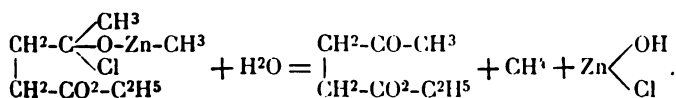
on peut, d'une part, n'employer qu'une demi-molécule du composé organo-métallique pour une molécule de chlorure-éther



ou, au contraire, opérer à molécules égales et borner ainsi la réaction à sa première phase



le composé obtenu étant ensuite décomposé par l'eau



En outre on peut verser le zinc-méthyle dans le chlorure-éther et opérer en sens inverse.

L'expérience m'a montré que les meilleurs rendements sont obtenus en employant des molécules égales de chlorure-éther et de zinc-méthyle, et en versant le premier de ces corps dans le second, de manière à se trouver toujours en présence d'un excès de lévulinate organo-métallique.

On conseille en général d'effectuer les réactions analogues dans le milieu absolu anhydre et au voisinage de 0°. Cette méthode est précieuse, car il arrive souvent qu'à 0° la réaction ne s'amorce; on est alors conduit à ajouter un excès de zinc-méthyle et, lorsque la réaction commence, elle devient très violente et peut

s'accompagner de projections. J'ai donc cherché un solvant facile à dessécher et qui pût supporter une température de 30 à 40° sans entrer en ébullition. Je me suis adressé au benzène et j'ai opéré de la manière suivante :

On dissout 23 gr. de zinc-méthyle dans 125 gr. de benzène parfaitement sec, en observant les précautions habituelles; la solution est placée dans un matras de 500 cc. D'autre part, on dissout 39 gr. de chlorure-éther dans 100 gr. de benzène et on introduit la solution dans une ampoule à robinet qu'on adapte au matras au moyen d'un bouchon percé de trois trous, l'un destiné à l'ampoule, le second à un thermomètre qui doit plonger dans le liquide, et le troisième à permettre le dégagement gazeux qui peut se produire.

On laisse alors le chlorure-éther tomber goutte à goutte dans le zinc-méthyle, en ayant soin d'agiter. Chaque addition ne doit pas dépasser 4 à 5 cc.; on suit d'ailleurs la réaction au moyen du thermomètre; et l'on voit la température s'élever graduellement de 10 à 15°. Lorsque le thermomètre commence à baisser, on refroidit le matras dans l'eau, de manière à le ramener à la température ambiante. On ajoute alors une nouvelle fraction de chlorure-éther et l'on opère de même jusqu'à épuisement de ce dernier.

Au début de la réaction, il ne se forme pas de précipité; mais, vers la fin, on voit se rassembler à la partie inférieure du matras une couche huileuse qui devient très épaisse et pâteuse lorsque le refroidissement est complet. Enfin, pendant toute la durée de l'opération, on perçoit une odeur très désagréable et caractéristique due à la formation d'une petite quantité de triméthylphosphine aux dépens du zinc-méthyle et de la trace de trichlorure de phosphore que renferme le chlorure-éther.

Lorsque la réaction est terminée, le contenu du matras est versé dans l'eau; la couche benzénique ne réagit pas sensiblement à son contact, mais la couche inférieure est vivement décomposée avec dégagement de méthane. On ajoute au mélange assez d'acide sulfurique étendu pour dissoudre le précipité et on décante le benzène qu'on lave encore une fois à l'eau acidulée d'acide sulfurique et qu'on sèche sur le sulfate de sodium anhydre. On distille le benzène au bain-marie et on fractionne le résidu dans le vide.

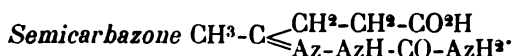
On recueille la portion qui passe à 100-110° sous 22 mm. et on la rectifie à nouveau. La majeure partie distille alors à 102-105° sous la même pression et pèse de 15 à 17 gr.; le rendement est donc de 50 0/0 environ du rendement théorique. Ce corps est constitué par du lévulose d'éthyle très sensiblement pur.

L'éther a été saponifié par la potasse aqueuse; après acidifica-

noyen de l'acide chlorhydrique et évaporation à sec, la poudre obtenue a été épuisée à l'éther. Par évaporation de ce solvant, on obtient un liquide huileux, légèrement jaune, qu'on distille dans le vide. Ce corps passe presque en entier à 148-150° sous 15 mm. et le produit distillé se prend très rapidement en une masse cristalline qu'on sèche sur une plaque poreuse.

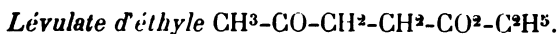
L'acide ainsi obtenu forme de beaux cristaux, incolores au moment de la préparation, mais jaunissant légèrement sous l'influence du temps. Il fond à 33° et donne à l'analyse les résultats suivants : substance, 0^{gr},3112; CO₂, 0^{gr},5921; H₂O, 0^{gr},1973 — en centièmes, trouvé : C, 51.88; H, 7.04 — calculé pour H¹⁰O³ : C, 51.71; H, 6.89.

Il est donc bien identique à l'acide lévulique. L'identification a d'ailleurs été effectuée par comparaison directe et par préparation à l'éther et de la semicarbazone, encore inconnue.



On dissout 1 gr. d'acide dans 10 gr. d'eau et on y ajoute une portion de 1 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 2 gr. d'acétate de sodium dans 10 gr. d'eau. La précipitation est immédiate et se complète par quelques heures de repos. On filtre, lave avec un peu d'eau et fait recristalliser dans l'alcool absolu bouillant. Il faut employer une très grande quantité de solvant, car la semicarbazone y est très peu soluble. Par refroidissement, le corps cristallise en fines aiguilles.

Cette semicarbazone fond à 187° avec décomposition, comme celle qu'on obtient avec l'acide lévulique préparé par action de l'acide chlorhydrique sur l'amidon. Elle donne à l'analyse les résultats suivants : substance, 0^{gr},1972; CO₂, 0^{gr},3039; H₂O, 0^{gr},1137 — soit en centièmes, trouvé : C, 42.02; H, 6.40 — calculé pour H¹⁰O³Az³ : C, 41,61; H, 6.35.

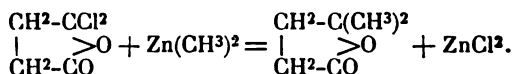


Ce corps a été obtenu en dissolvant l'acide dans dix fois son poids d'alcool absolu et saturant la liqueur d'acide chlorhydrique; après 24 heures, on verse dans l'eau, neutralise par le bicarbonate de potassium et épuise à l'éther. Le résidu qu'on obtient, après distillation de l'éther, bout à 103-104° sous 22 mm. et à 106° à la pression atmosphérique. Dans ce dernier cas, l'éther distille légèrement et prend une odeur très piquante. Il donne à l'analyse les résultats suivants : substance, 0^{gr},2812; CO₂,

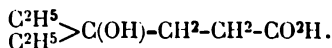
0^{gr},6003; H²O, 0^{gr},2132 — soit en centièmes, trouvé : C, 58.32; H, 8.41 — calculé pour C⁷H¹²O³ : C, 58.33; H, 8.33.

La condensation avec le zinc-méthyle a été répétée sur le chlorure-éther obtenu, suivant l'ancienne méthode, par action de l'oxychlorure de phosphore sur le succinate d'éthyle et de sodium. Elle m'a conduit au même résultat que l'action de la phénylhydrazine sur le même chlorure-éther.

L'éther qu'on obtient en effet en distillant dans le vide le produit de la réaction est très impur; il renferme une quantité considérable de succinate d'éthyle et une faible proportion d'éther lévulique. Après saponification, on peut séparer les deux acides correspondants au moyen du benzène employé en très petite quantité, qui dissout tout l'acide lévulique et laisse insoluble la plus grande partie de l'acide succinique. Enfin, on peut encore reconnaître dans le produit de la réaction la présence d'une petite quantité d'isocapro lactone résultant de l'action du zinc-méthyle sur le chlorure de succinyle dissymétrique.



On constate en outre que la portion bouillant au-dessus de 130° sous 22 mm. possède une réaction fortement acide; ce fait a été déjà signalé par Emmert (1) au sujet de l'action du zinc-éthyle sur le chlorure de succinyle et cet auteur l'attribue à la présence de l'oxyacide correspondant à l'olide



Il mentionne d'ailleurs que cet acide se transforme très difficilement en olide, ce qui rend son hypothèse peu vraisemblable.

Ayant étudié sur l'acide succinique la méthode que je viens d'indiquer, je l'ai appliquée ensuite aux acides diméthylsuccinique et diméthylglutarique pour réaliser la synthèse des acides diméthyllévulique et diméthylhexanonoïque. Ces synthèses feront l'objet d'un prochain mémoire.

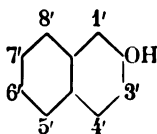
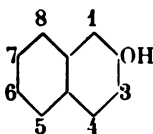
N° 145. — Sur la constitution du β-binaphtylol; par M. R. FOSSE.

J'ai indiqué une nouvelle méthode de préparation très avantageuse du β-binaphtylol, en oxydant le β-naphtylol par les sels de cuivre.

(1) EMMERT et FRIEDRICH, *Ber. d. ch. G.*, t. 15, p. 1852.

ombre de binaphtylols que fait prévoir la théorie est de 28, l'ure des 2 molécules se faisant dans les positions $\alpha\alpha$, $\beta\beta$

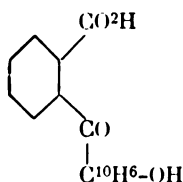
inaphtylol que nous avons obtenu est un dérivé de l' $\alpha\alpha$ -tyle. C'est, en effet, de l' $\alpha\alpha$ -binaphtyle que l'on obtient on distille le binaphtylol sur de la poudre de zinc, ainsi que li Walder. Si l'on appelle 1.3.4...8 les atomes de carbone molécule de naphtyl 1'.3'.4'...8' les atomes d'une autre ile



oudure ne peut se faire qu'entre 1.4.5.8 et 1'.4'.5'.8', c'est-que les seules soudures possibles sont :

1.1'	1.4'	1.5'	1.8'
	4.4'	4.5'	4.8'
		5.5'	5.8'
			8.8'

der, en oxydant le binaphtylol par MnO_4K , a obtenu l'acide 3-oxynaphtoyl-benzoïque $\text{C}^6\text{H}_4\begin{matrix} \text{CO}^3\text{H} \\ \text{CO}-\text{C}^{10}\text{H}_6\text{OH} \end{matrix}$, les groupes et CO sont en ortho, car ce corps traité par la potasse l'acide orthophtalique et le naphtol- β . On peut représenter tion de la façon suivante :



tion a donc porté sur la partie du noyau d'un naphtyle qui à l'autre naphtyle

ai pas réussi en poussant plus loin l'oxydation du binaphtylol

ir un acide oxynaphtoïque $\text{C}^{10}\text{H}_6\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$ qui m'aurait éclairé

osition du point de soudure par rapport au moins à 1 OH.

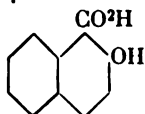
essayant la réaction de Reimer et Tiemann, je n'ai pas de corps à fonction aldéhydique.

on sait que G. Rousseau en appliquant cette réaction au

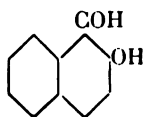
naphtylol- β a obtenu l'aldéhyde naphtoïque $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ COH \end{smallmatrix}$

oxydée par Kauffmann a donné l'acide correspondant $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ CO \end{smallmatrix}$

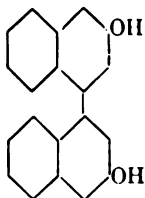
or cet acide est identique à l'acide oxynaphtoïque de Schmit Nietzki, de Guitermann, de Schaeffer, de Schmitt et Burkar qui possède la constitution :



Donc, l'aldéhyde de Rousseau possède la constitution :

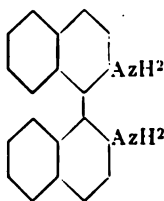


On peut donc expliquer la non-formation d'aldéhyde à partir de binaphtylol en admettant que la position α voisine de l'OH est occupée dans chaque molécule naphtyle et attribuer au binaphtylol la formule suivante :



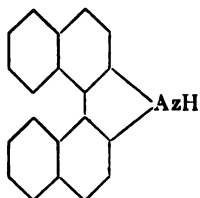
Elle rend compte de la formation d' α - α -binaphtyle lorsqu'on traite le binaphtylol par la poudre de zinc, de l'action négative du chloroforme et des alcalis, de la formation facile d'oxyde de binaphtylène

$C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{smallmatrix} C^{10}H^6$ par élimination de 1 molécule d' H^2O , enfin l'impossibilité d'obtenir la diamine :



(1) REVERDIN et FULDA, *Tabellarische übersichte der Naphthalinderivate*, 2^e partie, p. 24.

eulement l'imine :



(Travail fait au laboratoire de chimie organique
de la Faculté des sciences.)

. — Action des aldéhydes et des chlorures aldéhydiques
sur le binaphtylol. Acétals; par M. R. FOSSE.

essayé, en variant le mode opératoire, d'obtenir avec le
tyl et les aldéhydes, avec ou sans déshydratants, les pro-
de condensation découverts par Baeyer et formés entre
écule d'aldéhyde, 2 molécules de phénol avec élimination

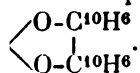
$\text{R-CH} \begin{matrix} \swarrow \text{C}^{10}\text{H}^5\text{-OH} \\ \searrow \text{C}^{10}\text{H}^5\text{-OH} \end{matrix}$. Claisen a étendu la réaction de Baeyer

aphtols. Avec le naphthol α , il a obtenu des composés de

le $\text{R-CH} \begin{matrix} \swarrow \text{C}^{10}\text{H}^6\text{-OH}_\alpha \\ \searrow \text{C}^{10}\text{H}^6\text{-OH}_\alpha \end{matrix}$.

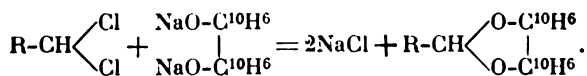
naphthol- β , au contraire, donne un acétal $\text{R-CH} \begin{matrix} \swarrow \text{OC}^{10}\text{H}^7 \\ \searrow \text{OC}^{10}\text{H}^7 \end{matrix}$.

c le binaphtylol- β , je pensais devoir obtenir un acétal

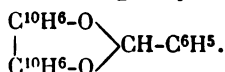


chauffé pendant plusieurs jours 1 mol. de chloral, 1 mo-
de binaphtylol en solution acétique, j'ai opéré aussi en pré-
de SO^4H^2 , de ZnCl^2 , en tube clos et en faisant passer un
t de gaz HCl dans le mélange; dans aucun cas il n'y a eu
nsation.

eu alors l'idée de faire réagir le chlorure aldéhydique sur le
tylolate sodique, la réaction serait :



parfaitement réussi. Tawildarow a préparé par un procédé
que l'acétal ordinaire en faisant réagir le bromure d'éthylidène
éthylate de sodium.

Binaphtyldioxyphénylméthane (phénylméthanedioxybinaphtyle)

J'ai fait réagir en tube clos vers 150° 1 molécule de $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CHCl}_2$ 1 mol. $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{O}^2$, 2 mol. KOH en solution alcoolique.

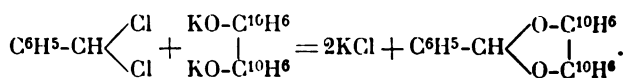
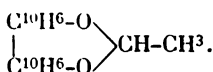
En précipitant par l'eau et en lavant avec la soude, j'ai isolé une petite quantité de matière qui est l'acétal cherché. J'ai obtenu un meilleur rendement, presque la quantité théorique, en remplaçant la potasse par du sodium dissous dans l'alcool absolu.

L'opération se fait au bain-marie. Le produit insoluble dans les alcalis retient un peu d'aldéhyde benzoïque qu'on entraîne par la vapeur d'eau.

Ce corps, cristallisé dans l'alcool, fond à 128°, les acides dilués et les alcalis concentrés le dédoublent rapidement en aldéhyde et binaphtylol.

Analyse. — Matière, 0^{gr},485; CO_2 , 1^{gr},532; H_2O , 0^{gr},2095 — soit en centièmes, trouvé : C, 86.12; H, 4.79 — théorie pour $\text{C}^{27}\text{H}^{18}\text{O}^2$: C, 86.63; H, 4.81.

Sa formule est donc bien $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH} \begin{array}{c} \text{O-C}^{10}\text{H}^6 \\ | \\ \text{O-C}^{10}\text{H}^6 \end{array}$. Il s'est formé suivant l'équation :

*Ethylidène-binaphtylol* (éthènedioxybinaphtyle)

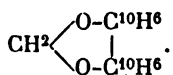
Il a été préparé comme le corps précédent, on a chauffé au b.-m. une solution alcoolique contenant 14^{gr},3 de binaphtylol, 2^{gr},3 de Na, 4^{gr},95 de $\text{CH}^3\text{-CHCl}_2$.

Après réaction, on précipite par l'eau, on lave à la soude et on fait cristalliser dans l'alcool.

Cet acétal fond à 112°, les acides dilués le décomposent en aldéhyde et binaphtylol.

Analyse. — Matière, 0^{gr},255; CO_2 , 0^{gr},786; H_2O , 0^{gr},112 — soit en centièmes, trouvé : C, 84.06; H, 4.88 — théorie pour $\text{C}^{22}\text{H}^{16}\text{O}^2$: C, 84.61; H, 5.12.

Sa formule est bien $\text{CH}^3\text{-CH} \begin{array}{c} \text{O-C}^{10}\text{H}^6 \\ | \\ \text{O-C}^{10}\text{H}^6 \end{array}$.

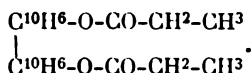
Méthylène-binaphtylol

Je cite seulement pour mémoire cet acétal que j'ai déjà décrit (1).

Ce n'est qu'en partant des chlorures aldéhydiques que j'ai réussi à obtenir les acétals de binaphtylols. Tandis que les procédés ordinaires conduisent à un résultat négatif, l'action des chlorures aldéhydiques conduit à un rendement presque théorique. Je me propose et me réserve de l'étendre aux autres phénols.

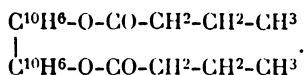
(Travail fait au laboratoire de chimie organique
de la Faculté des sciences.)

1° 147. — Sur quelques nouveaux dérivés du β -binaphtylol;
par M. R. FOSSE.

Di-propionate de binaphtyle.

Il a été obtenu par l'action du chlorure de propionyle. Il cristallise de l'alcool en belles aiguilles transparentes fondant à 105°.

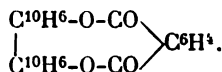
Analyse. — Matière, 0^{gr},371; CO², 1^{gr},06; H²O, 0^{gr},188 — soit 30 centièmes, trouvé : C, 77.92; H, 5.63 — théorie pour C²⁶H²²O⁴ : C, 78.39; H, 5.52.

Di-butyrate de binaphtyle.

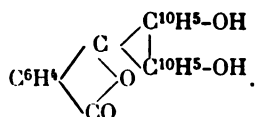
Il a été obtenu par l'action du chlorure de butyryle. Il fond à 207°. Il se dissout dans l'alcool d'où il cristallise en fines aiguilles courtes.

Analyse. — Matière, 0^{gr},291; CO², 0^{gr},834; H²O, 0^{gr},14 — soit 20 centièmes, trouvé : C, 78.16; H, 5.34 — théorie pour C²⁸H²⁶O⁴ : C, 78.87; H, 6.10.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 20, p. 612.

Phtalate de binaphtyle.

Dans l'intention d'obtenir la phtaléine du binaphtylol

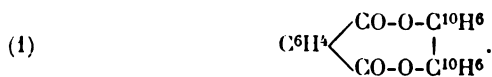


j'ai chauffé au bain d'huile vers 200° un mélange intim moléculaires égales de binaphtylol et d'anhydride phtalique, 3 jours de ce traitement il ne s'était point formé de produit de condensation. Je n'ai pas eu plus de succès en faisant inter comme déshydratants, SO^4H^3 , ZnCl^2 .

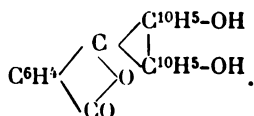
J'ai réussi en employant le chlorure de phtalyle, en chauffant un mélange de binaphtylol et de chlorure vers 150°, il y a eu dégagement d'HCl, il se forme une masse pâteuse qui laisse difficilement échapper HCl et l'opération pour être complète exige beaucoup de temps. L'opération se fait en quelques heures, en produisant une légère aspiration avec la trompe, le dégagement gazeux étant accéléré. Le résultat de la réaction est une masse brune, presque complètement insoluble dans les alcalis, la partie soluble est le binaphtylol.

La partie insoluble lavée à la soude, à l'eau et séchée est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, beaucoup dans le benzène. Elle cristallise colorée même après ébullition avec le noir animal. On réussit à obtenir un produit blanc en employant comme dissolvant un mélange de benzène et d'alcool absolu.

Ce corps traité par KOH alcoolique est dédoublé en acide phtalique et binaphtylol; c'est donc un phtalate



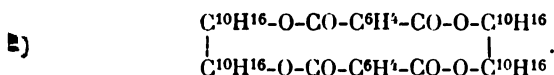
et non une phtaléine



Enfin l'analyse conduit à la formule $\text{C}^{28}\text{H}^{16}\text{O}^4$ et donne les résultats suivants : Matières, 0^{gr},38; CO^2 , 1^{gr},12; H^2O , 0^{gr},132.

centièmes, trouvé : C, 80.38; H, 3.85 — théorie pour $C^{28}H^{16}O^4$: 80.76; H, 3.84.

Le phthalate pouvait avoir une formule double : 2 molécules de Binaphtylol s'éthérifiant avec 2 molécules d'acide phthalique pour donner $(C^{28}H^{16}O^4)^2 = 416 \times 2$.



Deux déterminations cryoscopiques donnent des nombres très voisins de 416, c'est donc la formule (1) et non la formule (2) qui convient.

Première cryoscopie.

Matière.....	0,497
Benzène.....	44,76

Abaissement $\frac{6,75}{50}$ de degré, $M = 403$.

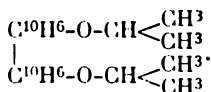
Deuxième cryoscopie.

Matière.....	0,5452
Benzène.....	43,1

Abaissement $\frac{8}{50}$ de degré, $M = 387$.

Le phthalate fond à 215° en se décomposant.

Ether isopropylique.



Cristallisé d'une solution éthéro-alcoolique il fond à 150°.

Analyse. — Matière, 0^{gr},312; CO², 0^{gr},962; H²O, 0^{gr},185 — soit 80 centièmes, trouvé : C, 84.09; H, 6.58 — théorie pour $C^{26}H^{16}O^2$: C, 84.32; H, 7.02.

Bromo-binaphtylol $C^{20}H^{12}Br^2O^2$.

Il a été obtenu en ajoutant la quantité théorique de Br en solution acétique à une solution acétique de binaphtylol.

Il fond à 155°, il est très soluble dans l'alcool et l'éther.

1^{re} Analyse. — Matière, 0^{gr},6906; CO², 1^{gr},3115; H²O, 0^{gr},134 — soit en centièmes, trouvé : C, 52.97 H = 2.15 — théorie : C, 54.05; H, 2.70.

2^e Analyse. — Matière, 0^{gr},5192; CO², 1^{gr},012 — soit en centièmes, C, 23.15.

Dosage du brome. — Matière, 0^{gr},77; AgBr, 0^{gr},635 — soit en centièmes, trouvé : Br, 35.09 — théorie : 36.03.

Bromo-binaphtylolates.

Tandis que le binaphtylol ne forme avec les alcalis que des combinaisons peu stables, le bromobinaphtylol forme des sels de potassium et de sodium bien cristallisés. Ces sels brunissent avec une très grande rapidité à l'air.

Le bromo-binaphtylolate de potassium se présente en prismes incolores striés.

Le bromo-binaphtylolate de sodium est une poudre cristallisée.

Action du brome sur l'éther acétique de binaphtylol.

Dans le but d'obtenir le bibromoacétate, j'ai ajouté du Br à une solution acétique de binaphtylol, mais j'ai obtenu le bibromobinaphtylol, l'éther acétique a été saponifié en même temps qu'il y a eu bromuration. En effet, le corps se dissout dans la soude et l'analyse montre qu'il est identique au bibromobinaphtylol précédent.

Analyse. — Matière, 0^{gr},58; CO², 1^{gr},13 — soit en centièmes, trouvé : C, 54.13 — théorie pour C²⁰H¹²Br²O² : C, 54.05.

Dosage du Br. — Matière, 0^{gr},81; AgBr, 0^{gr},667 — soit en centièmes, trouvé : Br, 35.03 — théorie : Br, 36.03.

Action du chlorure de sulfuryle (dichloro-oxyde de binaphtylène) C²⁰H¹⁰Cl²O.

J'ai fait réagir sur une molécule de binaphtylol dissous dans CS² deux molécules de SO²Cl² au bain-marie et au réfrigérant ascendant. Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz SO² et HCl on distille CS².

Le produit est devenu insoluble dans les alcalis, il y a donc eu élimination d'une molécule d'eau, ainsi que le fait voir l'analyse. On n'a pu obtenir ce corps dans un état suffisant de pureté qu'en le sublimant. Il se présente alors sous forme de belles aiguilles colorées en jaune, fondant à 165°.

Analyse. — Matière, 0^{gr},23; CO², 0^{gr},595; H²O, 0^{gr},064 — soit en centièmes, trouvé : C, 70.55; H, 3.09 — théorie pour C²⁰H¹⁰Cl²O : C, 71.21; H, 2.96.

Dosage du Cl. — Matière, 0^{gr},62; AgCl, 0^{gr},518 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 20.65 — théorie pour C²⁰H¹⁰Cl²O : Cl, 21.06.

Comme l'oxyde de binaphtylène, il donne avec SO^4H^2 une belle coloration violette, il est isomérique mais non identique avec l'oxyde de binaphtylène coloré fondant à 245° et obtenu en faisant agir le perchlorure de phosphore sur l'oxyde de binaphtylène.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique
de la Faculté des sciences.)

**N° 148. — Sur les dinitroditolylcarbamides symétriques ;
par M. Henri VITTENET.**

Les dinitroditolylcarbamides ne sont pas ou sont mal connues. Perkin (1) en a décrit une, qu'il obtint en faisant réagir AzO^3H ($\text{D} = 1.4$) sur la diparatolylguanidine. Il en donna un point de fusion qui ne concorde avec aucun de ceux que nous avons obtenus. De plus, il n'a pas fixé la position du groupe AzO^2 dans le noyau benzénique.

Nous avons préparé ces ditolylcarbamides nitrées par les deux procédés qui nous ont déjà permis d'obtenir les diphénylcarbamides substituées (2) :

1° Nous avons fait réagir les nitrotoluidines sur COCl^2 en solution à 20 0/0 dans le toluène ;

2° Nous avons fait réagir les mêmes bases sur $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{O}-\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{O}-\text{C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$.

Le procédé au phosgène est général et nous a donné de bons rendements. Avec le carbonate de phényle, nous avons eu des rendements bien inférieurs et des produits moins purs.

Nous allons étudier, dans ce mémoire, ces nitrotolylcarbamides ainsi que les bases qu'elles engendrent par réduction.

a-b-(dinitro 4-diméthyl 6)-diphénylcarbamide.— Nous chauffons, pendant une heure, à 130° , en tube scellé :

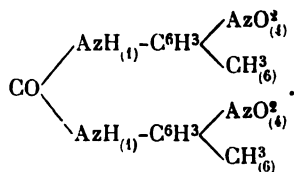
Nitro 5-toluidine 1 : 2	2 molécules
COCl^2 dans le toluène à 20 0/0.....	1 —

Nous obtenons une masse amorphe, blanche, que nous lavons au benzène froid, puis à l'eau chaude pour enlever toute trace d' HCl , et que nous faisons cristalliser dans l'acide acétique cristal-

(1) *Chem. Soc.*, t. 37, p. 698.

(2) *Bull. Soc., chim.*, 3^e série, t. 21, p. 148 et p. 302.

lisible bouillant. Il se dépose, par refroidissement, de petites aiguilles blanches, répondant à la formule :

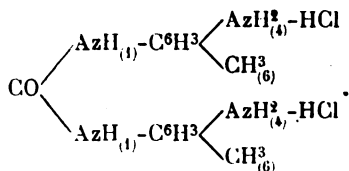


L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr}, 1998, Az, 30 cc. à 19°; pression, 750 mm. à 18° — soit en centièmes, trouvé : Az, 16.97 — calculé : Az, 16.96.

Ce corps fond vers 305-310° en se sublimant. Il est insoluble dans l'eau, l'éther, le benzène, le chloroforme, peu soluble dans l'alcool à 95°, plus facilement dans l'acide acétique cristallisable.

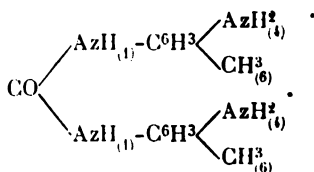
a-b-(diamido 4-diméthyl 6)-diphénylcarbamide. — Nous avons réduit par Sn + HCl bouillant, le corps précédent.

Nous avons isolé de la liqueur stannique un chlorhydrate d'une base qui répond à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr}, 3338 et 0^{gr}, 3897; Az, 32 cc., 7 à 18°; pression, 753 mm., 2 à 18°; AgCl, 0^{gr}, 3388 — soit en centièmes, trouvé : Az, 16.70; Cl, 21.27 — calculé : Az, 16.32; Cl, 20.69.

Ce chlorhydrate ne se combine pas au chlorure stanneux. Il est soluble dans l'eau acidifiée par HCl. L'addition d'ammoniaque dans cette solution précipite un corps blanc, gélatineux, soluble dans l'alcool à 95° bouillant, d'où il cristallise en petites aiguilles blanches, fondant à 264-265° et répondant à la formule :



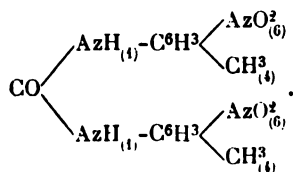
L'analyse nous a donné : matière, 0^{gr}, 0849; Az, 15 cc., 9 à 20°:

pression, 756mm. à 20° — soit en centièmes, trouvé : Az, 20.97 — calculé, 20.74.

a-b-(dinitro 6-diméthyl 4)-diphénylcarbamide. — Nous chauffons, pendant une heure, à 130°, en tube scellé :

Nitro 3-toluidine 1 : 4 2 molécules
COCl² dans le toluène à 20 0/0 1 —

Le produit de la réaction, jaune et cristallin, est lavé au benzène froid, puis à l'eau chaude pour enlever toute trace d'HCl, et dissous dans l'acide acétique cristallisable bouillant, d'où il cristallise, par refroidissement, en belles aiguilles jaunes, répondant à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0.87, 1866; z, 29 cc., 1. à 19°; pression, 748 mm. à 18° — soit en centièmes, trouvé : 17.52 — calculé : 16.96.

Ce corps fond à 244-245° et se sublime facilement à partir de cette température. Il est soluble dans l'alcool à 95°, le benzène, mais insoluble dans l'eau.

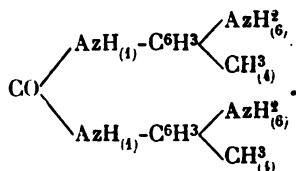
a-b-(diamido 6-diméthyl 4)-diphénylcarbamide. — La carbamide nitrée précédente, reste inattaquée au sein de HCl bouillant en présence de Sn, ou d'une solution chlorhydrique bouillante de SnCl². Nous sommes parvenus à la réduire dans les conditions suivantes :

Nous dissolvons à l'ébullition, 1 gr. d'urée nitrée dans un mélange de 150 cc. d'acide acétique cristallisable et 50 cc. d'eau, puis nous ajoutons, par petites portions, 2 gr. de Zn en poudre, en maintenant une légère ébullition au réfrigérant à reflux.

Dès qu'une petite portion de la solution ne précipite plus par addition d'eau, on renverse le réfrigérant et on distille l'excès d'acide acétique jusqu'à ce qu'on ait recueilli 150 cc. On laisse refroidir le résidu de la distillation; on obtient un liquide brun foncé, que l'on additionne de deux fois son volume d'eau et qu'on précipite par un léger excès d'ammoniaque. On filtre, on lave le précipité à l'eau froide, puis on le dissout dans l'eau chlorhydrique. On décolore cette solution par le noir animal et on la précipite à nouveau

par l'ammoniaque. Le précipité est lavé à l'eau froide, puis cristalliser dans l'alcool à 95° bouillant.

Nous avons ainsi obtenu de fines aiguilles blanches, ne fond pas sans se sublimer, insolubles dans l'eau, le benzène, difficilement solubles dans l'alcool bouillant et répondant à la formule

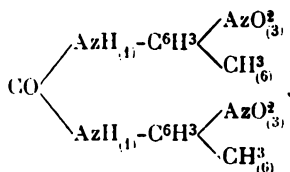


L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{re} Az, 12 cc., 4 à 15°; pression, 745 mm. à 15° — soit en cent trouvé : Az, 21.80 — calculé : 20.74.

a-b-(dinitro 3-diméthyl 6)-diphénylcarbamide. — Nous fons, pendant une heure, à 130°, en tube scellé :

Nitro 4-toluidine 1 : 2 2 molécules
COCl² dans le toluène à 20 0/0 1 —

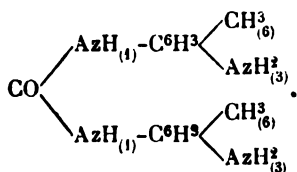
La masse amorphe est lavée au benzène froid, puis chaude et mise à cristalliser dans l'acide acétique cristallisant. Par refroidissement, nous obtenons de petites aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, le benzène, le chloroforme, peu solubles dans l'alcool à 95°, davantage dans l'acide cristallisant, fondant vers 300-305° en se sublimant et correspondant à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 1^{re} Az, 28 cc., 5 à 18°; pression, 751,4 à 18° — soit en cent trouvé : Az, 16.72 — calculé : 16.96.

a-b-(diamido 3-diméthyl 6)-diphénylcarbamide. — Nous réduisons la nitrocarbamide précédente par Sn + HCl bouillante, solution stannique, filtrée chaude, n'a pas abandonné de cristallin au refroidissement; nous l'avons étendue d'eau, et nous avons précipité le Sn par H²S. La liqueur filtrée a été concentrée en la distillant au vide, et a été additionnée d'ammoniaque en léger excès. Nous avons ainsi obtenu un précipité blanc, que nous avons pu

faisant cristalliser dans l'alcool bouillant, où il est très difficilement soluble. Par refroidissement, nous avons eu des aiguilles blanches, microscopiques, insolubles dans l'eau, le benzène, l'éther, ne fondant pas sans décomposition, et répondant à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr}, 1744 et 0^{gr}, 1028 ; Az, 30 cc., 6 à 18° et 18 cc., 30 à 20° ; pression, 760 mm., 3 à 19° et 750 mm., 3 à 20° — soit en centièmes, trouvé : Az, 20.19 et 20.01 — calculé : Az, 20.74.

a-b-(dinitro 5-diméthyl 4)-diphénylcarbamide. — Nous chauffons, pendant une heure, à 130°, en tube scellé :

Nitro 2-toluidine 1 : 4 2 molécules
COCl² dans le toluène à 20 0/0 1 —

Le produit de la réaction est lavé au benzène froid, puis à l'eau chaude, afin d'enlever toute trace d'acide. Nous obtenons ainsi une poudre amorphe, d'un blanc très légèrement jaunâtre, assez soluble dans l'alcool à 95°, l'acide acétique cristallisable et l'éther acétique, bouillants.

La solution alcoolique, saturée à l'ébullition, et filtrée chaude, abandonne par refroidissement un mélange de cristaux jaunes et d'aiguilles blanches.

La solution dans l'acide acétique, saturée également à l'ébullition et filtrée à chaud, donne par refroidissement des lamelles blanches.

Enfin, la solution dans l'éther acétique, réalisée de la même façon, donne de petits prismes jaunes (1).

Ces deux corps, de coloration et de cristallisation différentes, fondent à la même température, c'est-à-dire 251-252°, et donnent les mêmes résultats à l'analyse.

	I.	II.
	Corps jaune.	Corps blanc.
Matière	0 ^{gr} , 2333	0 ^{gr} , 2372
Az.	35°, 15 à 19°	35°, 7 à 19°
Pression.	745 ^{mm} , 5 à 18°	751 ^{mm} à 19°

(1) Nous poursuivons l'étude de cette isomérisie physique, en collaboration avec M. Offret, professeur de minéralogie à la Faculté des sciences de Lyon.

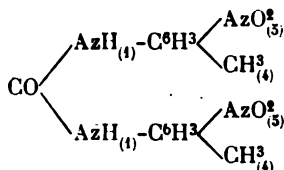
Soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Az.....	17.02	17.03	16.96

Nous passons facilement du corps blanc au corps jaune et réciproquement, en changeant de dissolvants.

Bref, nous nous trouvons en présence d'un cas d'isomérisie, sans doute identique à celui que nous avons rencontré à propos de la métadinitrodiphénylcarbamide.

Ces dinitroditolylcarbamides isomères, correspondent à la formule :



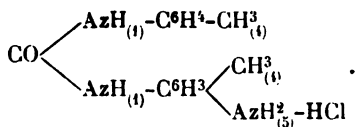
Elles ont été réduites par $\text{Sn} + \text{HCl}$ bouillant. Dans ce but, on porte à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, un mélange de 2 gr. de carbamide nitrée, et de 40 cc. d' HCl (22° B.), puis on ajoute de l'étain par petites portions. La réduction est lente et difficile. Lorsque le corps nitré est entièrement dissous, on filtre à chaud, puis on laisse refroidir la solution stannique. Des petits cristaux se déposent, et en faible quantité.

On les sépare des eaux-mères et on les purifie en les faisant recristalliser dans l'eau bouillante, acidifiée par HCl .

On étend d'eau la solution stannique et on y fait passer H_2S . Lorsque SnS est entièrement précipité, on le sépare, par filtration, et on concentre la solution en la distillant dans le vide, jusque vers 40 ou 50 cc.; elle est alors fortement colorée en rouge brun. L'addition d'ammoniaque y produit un précipité brun sale, qu'il nous a été impossible de purifier assez complètement pour pouvoir l'analyser, mais qui possède les caractères des toluyènes diamines.

Les cristaux qui se sont déposés, par refroidissement, de la liqueur stannique, se présentent sous la forme de petites aiguilles, blanc jaunâtre, peu solubles dans l'eau froide, mais beaucoup plus dans l'eau bouillante; ils ne renferment pas d' Sn dans leur constitution, et ne fondent pas sans décomposition. Ils nous ont donné à l'analyse les résultats suivants : matière, 0^{gr}, 1584 et 0^{gr}, 1732; Az, 20 cc., 5 à 19° et 20 cc., 8 à 16°; pression, 752 mm. à 19° et 749,5 à 17° — soit en centièmes, trouvé : Az, 14.66 et 13.91 — calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{18}\text{Az}^2\text{OCl}$ 14.43.

Ce corps correspond, d'après ces analyses, à la formule :



En résumé, la réduction de la *a-b*-(dinitro 5-diméthyl 4)-diphénylcarbamide par $\text{Sn} + \text{HCl}$, suit une autre marche que celle des dinitrodiphénylcarbamides, et des trois autres dinitroditolylcarbamides que nous avons étudiées. Un groupe (AzO^2) de la *a-b*-(dinitro 5-diméthyl 4)-diphénylcarbamide part dans cette réaction, pour donner une petite quantité de *a*-monamido 5-*a-b*-diméthyl 4-diphénylcarbamide, en même temps qu'il se forme par rupture du groupement (CO), de la toluylènediamine.

Dans le but d'isoler la diamine correspondant à la *a-b*-(dinitro 5-diméthyl 4)-diphénylcarbamide, nous avons essayé de réduire cette dernière par $\text{Zn} + \text{CH}_3\text{COOH}$ crist. Dans ce cas, la réduction est encore plus complète que par $\text{Sn} + \text{HCl}$. Nous n'avons plus constaté la présence de *a*-monoamido 5-*a-b*-diméthyl 4-diphénylcarbamide. La solution acétique, fortement colorée en rouge brun, nous a donné, par addition d'ammoniaque, un précipité brun qui présentait l'aspect d'une toluylènediamine.

Comme nous l'avons mentionné au commencement de ce mémoire, nous avons également préparé ces dinitroditolylcarbamides, en faisant réagir les nitrotoluidines sur le carbonate de phényle. A cet effet, nous avons chauffé, au bain d'huile, pendant 1 heure, à 200° :

Nitrotoluidine.....	2 molécules
Carbonate de phényle.....	1 —

Le produit de la réaction, goudronneux, est lavé au benzène froid qui enlève le phénol formé, puis mis à cristalliser dans l'acide acétique cristallisable bouillant.

La nitro 3-toluidine 1:4, où les groupes AzO^2 et AzH^2 occupent la position *ortho*, l'un par rapport à l'autre, ne réagit pas sur le carbonate de phényle, fait déjà constaté à propos de l'orthonitraniline (1).

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur P. Cazeneuve.)

N° 149. — Sur quelques sels cuivreux phénylhydraziniques
par M. J. MOITESSIER.

La phénylhydrazine forme avec les chlorure, bromure et iodure cuivreux des combinaisons cristallisées analogues à celles qu'elle forme avec l'ammoniaque, l'aniline et la pyridine. Les sels cuivreux phénylhydraziniques sont presque insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans les solutions d'hyposulfite de sodium, insolubles dans l'alcool et dans l'éther qui leur enlève de la phénylhydrazine. Ils s'altèrent peu à peu à l'air, surtout à l'air humide; et se décomposent rapidement à une température peu élevée.

Le chlorure cuivreux phénylhydrazinique $2\text{Cu}^2\text{Cl}^2 \cdot 5(\text{C}_6\text{H}_5\text{.Az})$ s'obtient en faisant agir un excès de phénylhydrazine à froid sur le chlorure cuivreux dissous dans une solution de chlorure de sodium à 10 0/0 préalablement privée d'air par l'ébullition. Il forme un précipité blanc amorphe, qu'on lave rapidement à l'eau bouillie, qu'on essore et qu'on dessèche dans le vide. — La combinaison est légèrement soluble dans l'eau vers 60°; elle se dissout par le refroidissement sous forme d'aiguilles cristallines. Chaque molécule émet des vapeurs vers 65°, puis brunit et se décompose rapidement à 110°.

Le bromure cuivreux phénylhydrazinique $2\text{Cu}^2\text{Br}^2 \cdot 7(\text{C}_6\text{H}_5\text{.Az})$ se prépare en ajoutant, goutte à goutte et en agitant, un excès de phénylhydrazine à une solution de bromure cuivreux dans l'eau de bromure de potassium. Il se forme un précipité d'abord légèrement rougeâtre, puis blanc, qu'on lave rapidement avec une solution étendue de phénylhydrazine, puis avec de l'eau bouillie. On essore et qu'on met immédiatement à dessécher dans le vide.

Le précipité ainsi obtenu est amorphe, mais chauffé légèrement avec les eaux-mères, il se dissout en notable quantité et se dissout par refroidissement sous forme de fines aiguilles. Le bromure cuivreux phénylhydrazinique commence à se décomposer vers 120°; sa décomposition se fait très rapidement à 140°.

L'iodure cuivreux phénylhydrazinique $\text{Cu}^2\text{I}^2 \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5\text{.Az})$ a été obtenu en dissolvant 19 gr. d'iodure cuivreux (1 mol.) dans 200 cc. d'hyposulfite de sodium à 20 0/0 et en ajoutant à cette solution, goutte à goutte et en agitant, 20 cc. de phénylhydrazine (4 mol.). L'addition des premières gouttes ne donne pas de précipité permanent, puis il se forme peu à peu un précipité blanc volumineux et très abondant; on le recueille sur un filtre et on le lave à l'eau contenant un peu de phénylhydrazine. Pour le

ser complètement de l'hyposulfite de sodium, on le délaie dans cc. d'eau légèrement phénylhydrazinée et on le lave sur un nouveau filtre avec de l'eau distillée. Le précipité est ensuite lavé et desséché dans le vide.

Ainsi obtenu, l'iodure cuivreux phénylhydrazinique est confusément cristallisé; mais, en opérant sur de petites quantités de matières en ajoutant la phénylhydrazine un peu plus vite, la précipitation commence que lorsqu'on a fini d'ajouter la phénylhydrazine et agiter le mélange; la combinaison se dépose alors sous forme de fines et de lamelles rhomboïdales. L'iodure cuivreux phénylhydrazinique est un peu plus stable que les combinaisons précédentes;

l'action de la chaleur, sa décomposition ne commence qu'au-dessus de 100°; elle devient très rapide à 170°.

La phénylhydrazine en excès, réagissant en solution étendue sur sels cuivriques halogénés, les réduit à l'état de sels cuivreux auxquels elle forme des combinaisons. La réduction a lieu même à la température de — 20°, en solution alcoolique.

La phénylhydrazine agit d'une manière analogue sur le sulfate cuivrique. Quand on verse goutte à goutte, et en agitant, une solution de sulfate de cuivre à 1 0/0 dans 10 fois son volume d'une solution aqueuse de phénylhydrazine de même concentration, il se forme un précipité blanc rosé très bien cristallisé en aiguilles prismatiques; en même temps de l'azote se dégage. Le précipité brunit rapidement à l'air en se décomposant; je n'ai pas pu en faire l'analyse, mais j'ai pu m'assurer qu'il renferme de l'acide sulfurique, du cuivre et de la phénylhydrazine. Le précipité cristallisé est donc très probablement une combinaison de phénylhydrazine avec du sulfate cuivreux. Le sulfate cuivreux n'est pas encore connu, mais M. Joannis (*C. R.*, t. 125, p. 949) a signalé l'existence de combinaisons de sulfate cuivreux avec l'oxyde de carbone et avec l'ammoniaque; ces combinaisons n'ont pas encore été isolées. J'ai observé la formation d'une combinaison analogue avec la pyridine quand on fait agir, à l'abri de l'air, du cuivre précipité sur une solution de sulfate cuivrique en présence de pyridine.

L'azotate de cuivre en solution étendue ajouté, à l'abri de l'air goutte à goutte et en agitant, à une solution aqueuse de phénylhydrazine donne, de même que le sulfate de cuivre, un précipité blanc rosé. Ce précipité, qui renferme du cuivre et de la phénylhydrazine s'altère à l'air encore plus vite que le sulfate cuivreux phénylhydrazinique, mais on peut, en l'examinant rapidement au microscope, observer des formes cristallines encore très

nettes. Il est probable qu'il se forme, sous l'influence réductrice de la phénylhydrazine et en présence d'un excès de cette base, de l'azotate cuivreux phénylhydrazinique. A l'appui de cette manière de voir, je ferai observer que l'azotate de cuivre se comporte d'une manière analogue sous l'influence du cuivre précipité et en présence d'une base organique comme la pyridine. La solution bleue, obtenue en traitant une solution étendue et tiède d'azotate de cuivre par un excès de pyridine, se décolore en quelques minutes quand on l'agite à l'abri de l'air avec du cuivre précipité. Il se forme en même temps un précipité jaunâtre, très altérable à l'air, qui, examiné au microscope après le refroidissement du liquide, présente quelques groupes de petits cristaux prismatiques, au milieu de grains amorphes; le liquide décoloré qui surnage le précipité se recoloré très vite en bleu sous l'influence de l'air. Ces faits tendent donc à montrer que l'azotate cuivreux existe, tout au moins, en combinaison avec la phénylhydrazine ou avec la pyridine.

N° 150. — Sur les aloïnes; par M. E. LÉGER.

En 1851, Th. et H. Smith (1), pharmaciens à Edimbourg, retirèrent de l'aloès des Barbades un principe cristallisé auquel ils donnèrent le nom d'*aloïne*, principe qui fut analysé par Stenhouse (2). Plus tard, en 1856, Groves (3) obtint en partant de l'aloès succotrin un corps qu'il nomma *socaloïne*, pensant qu'il différait du premier qui reçut le nom *barbaloïne*. Ces études, reprises vers 1870, amenèrent les auteurs qui s'en sont occupé à considérer chaque aloès comme renfermant une aloïne spéciale. C'est ainsi que l'on décrit la *curaçaloïne* tirée de l'aloès de Curaçao, la *zanzibaloïne* provenant de l'aloès de Zanzibar, la *nataloïne* qui existe dans l'aloès de Natal (4).

Si l'on met à part la nataloïne qui diffère nettement des autres aloïnes par sa presque insolubilité dans l'eau, même à chaud, une telle richesse paraît bien peu vraisemblable. Déjà certains auteurs n'ont pas hésité à supprimer plusieurs de ces dénominations, persuadés qu'elles s'appliquaient à des corps déjà connus. C'est ainsi que M. Grœnwold (5) en arrive à considérer la curaçaloïne comme

(1) *Chem. Gaz.*, 1851, p. 107; d'après *Monthly, Journ. of med. science*, février 1851.

(2) *Liebig's Annalen*, t. 77, p. 208.

(3) *Pharm. Journ. and Trans.*, t. 16, p. 128.

(4) FLÜCKIGER, *Year book of Pharm.*, 1871, p. 577.

(5) *Archiv der Pharm.*, 1870, p. 115.

identique à la barbaloïne. En 1872 (1) Tilden avait déjà annoncé que la socaloïne est identique à la barbaloïne et diffère de la nataloïne et de la zanaloiné; mais en 1875 (2), il dit que l'on peut considérer, avec grande probabilité, la zanaloiné comme identique à la socaloïne, ce qui n'est pas extraordinaire, ajoute-t-il, l'aloès de Zanzibar étant une variété de succotrin.

Toutes ces aloïnes, la nataloïne exceptée, ont même composition centésimale. Les différences signalées portent surtout sur la couleur ou la quantité d'eau de cristallisation contenue dans les aloïnes ou leurs dérivés. Je crois pouvoir expliquer ces différences par ce fait qu'il existe dans l'aloès des Barbades et peut-être aussi dans les autres aloès un corps qui accompagne toujours la barbaloïne, qui est isomère avec elle et que j'ai nommé isobarbaloïne (3). C'est le mélange en proportions variables de cette isobarbaloïne avec la barbaloïne qui constituerait, selon moi, les principes décrits sous des noms divers. A l'appui de cette conclusion, je joindrai le fait suivant : ayant examiné deux échantillons d'aloïne exposés en 1878 par M. Morson, échantillons que je dois à l'obligeance de M. Jungfleisch, j'ai reconnu que l'échantillon étiqueté socaloïne était formé de barbaloïne presque pure. Un second échantillon étiqueté barbaloïne, était constitué par un mélange renfermant des quantités à peu près égales de barbaloïne et d'isobarbaloïne.

Barbaloïne C¹⁸H¹⁶O⁷. — Bien que ce corps ait été le sujet d'un certain nombre de travaux, jusqu'à ce jour on n'était pas fixé sur sa composition chimique; et, par suite, on pouvait hésiter dans le choix d'une formule permettant de représenter cette composition. C'est ainsi que neuf formules ont été proposées par divers auteurs. Ces divergences tiennent probablement à ce que la barbaloïne est un corps altérable, surtout en présence des alcalis et même de l'eau pure. Or, la plupart des chimistes qui ont préparé l'aloïne ont employé l'eau comme dissolvant. J'ai donc été amené à chercher un procédé de préparation où l'eau n'interviendrait pas. Voici comment j'opère.

2 kilogr. d'aloès des Barbades grossièrement pulvérisé sont mis en contact avec 4 litres d'acétone et quelques grammes d'acide acétique cristallisable. Après 2 à 3 jours, on essore le produit resté insoluble et on le sèche à l'air. Il est constitué par de l'aloïne impure que l'on purifie par cristallisations dans l'alcool méthylique.

(1) *Year book of Pharm.*, 1872, p. 629.

(2) *Year book of Pharm.*, 1875, p. 540.

(3) Je publierai prochainement une étude de ce corps.

Le liquide acétonique noir renferme les résines et une autre partie des aloïnes. On l'étend de son volume d'éther, ce qui amène la précipitation d'une grande quantité de résine. On distille d'abord l'éther, puis une partie de l'acétone. La solution sirupeuse, brune, obtenue est, après refroidissement, amorcée avec quelques cristaux de barbaloine. Après 3 à 4 jours d'exposition en lieu frais, le tout se prend en une masse d'aiguilles aplaties qui sont recueillies et essorées. Les cristaux provenant de ces deux sources sont réunis et purifiés par trois cristallisations dans l'alcool méthylique. La dernière cristallisation devra être opérée avec des solutions pas trop concentrées; car, il est à remarquer que la barbaloine est d'autant moins soluble dans l'alcool méthylique qu'elle est plus pure. L'emploi de solutions peu concentrées permettra, en outre, de séparer l'isobarbaloine qui restera dans les eaux-mères alcooliques. 1 kilogr. d'aloës des Barbades fournit ainsi environ 150 gr. de barbaloine et 5 à 6 gr. seulement d'isobarbaloine. Ces proportions varient, du reste, avec les échantillons; c'est ainsi qu'un échantillon qui m'a été remis par M. Paul Thibaut, était beaucoup plus riche en isobarbaloine.

La barbaloine ainsi obtenue, forme de longues aiguilles jaunes, groupées en aigrettes qui sont transparentes quand elles sont mouillées d'alcool méthylique. La solution, d'où elles se déposent est souvent colorée en rouge. Elle se dissout facilement dans les acides HCl, HBr, dans l'acide acétique, les alcalis caustiques, AzH^3 , la pyridine. L'eau la dissout beaucoup plus à chaud qu'à froid. Si l'on ajoute de l'eau bromée à sa solution aqueuse, on obtient un précipité jaune, très soluble dans l'alcool, mais incristallisable (1).

La barbaloine séchée dans le vide sur SO^4H^2 a donné à l'analyse des nombres qui s'accordent au mieux avec la formule inscrite plus haut, laquelle a été proposée par M. Grœnwold (*loc. cit.*) (2). Trouvé : C, 59.79, 59.77, 59.97; H, 5.14, 5.29, 5.28 — calculé pour $C^{16}H^{16}O^7$: C, 60.00; H, 5.00.

Le dosage de l'eau de cristallisation a donné, trouvé : eau, 5.60, 5.61, 5.67 — calculé pour $C^{16}H^{16}O^7 + H^2O$: eau, 5.32.

Le produit qui disparaît par la dessiccation est bien de l'eau et non de l'alcool méthylique, c'est ce que montre l'analyse de la

(1) Une barbaloine tribromée cristallisée a été décrite, il est vrai; mais j'ai reconnu que ce corps est le dérivé tribromé de l'isobarbaloine, qui existe souvent comme impureté dans la barbaloine.

(2) Pedersen (*Dissertation*, Berne, 1898) vient, après moi, d'adopter la même formule.

substance non desséchée. Trouvé : C, 56.80; H, 5.49 — calculé : 56.80; H, 5.32.

Dans l'eau, la barbaloïne cristallise en aiguilles jaunes cotonneuses qui renferment, $3\text{H}_2\text{O}$. Trouvé : eau, 15.06 — calculé pour $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^7 + 3\text{H}_2\text{O}$: eau, 14.43.

Nous indiquerons dans un autre mémoire un certain nombre de réactions colorées qui permettent de distinguer entre elles les diverses aloïnes.

Ainsi que l'a fait remarquer Tilden (1), la barbaloïne présente les caractères d'un phénol complexe. J'ai constaté que, comme beaucoup de phénols, elle est attaquée par l'hypobromite de sodium en excès pour donner CO_2 , $\text{C}^2\text{H}_3\text{O}^4$ et CBr^4 . L'analyse a donné, trouvé : Br, 95.56, 95.84 — calculé pour CBr^4 : Br, 96.38.

L'acide oxalique a été isolé en nature et caractérisé par son sel de calcium et par sa décomposition en CO , CO_2 et H_2O sous l'influence de SO^4H^2 .

Toutes les aloïnes que j'ai étudiées, y compris la nataloïne, se conduisent de même quand on les traite par l'hypobromite.

Combien de groupes OH renferme la barbaloïne? Cette question n'a pas été tranchée jusqu'ici. Plusieurs auteurs, dans le but de l'élucider, ont fait agir sur la barbaloïne le chlorure d'acétyle; mais les dérivés acétylés ainsi obtenus présentent un inconvénient; c'est que la quantité de carbone calculée pour les dérivés mono, bi ou triacétylés est si peu différente que l'analyse ne permet pas de se prononcer sur la nature des corps analysés. Tilden (2) dit avoir obtenu un corps amorphe, mais il est muet sur le nombre de groupes acétyle qu'il renferme. Grönwold (*loc. cit.*), annonce que la plus grande partie du produit qu'il a obtenu est amorphe. Il ajoute qu'il se forme quelquefois et en petite quantité des cristaux qui sont tantôt des aiguilles déliées molles jaunes, réunies en rosaces, tantôt des prismes durs d'un blanc éclatant, le premier produit étant une triacétylaloïne, et le second une hexacétylaloïne.

En opérant comme l'indique Grönwold, je n'ai pu obtenir les corps cristallisés qu'il décrit. Quand bien même ces corps existeraient, leur formule resterait douteuse, pour les raisons que j'ai indiquées plus haut.

Je me propose de montrer que la barbaloïne renferme seulement 3 OH et non pas 6 OH comme l'indique Grönwold. De ces 3 OH, deux sont de nature phénolique, le troisième étant probablement

(1) *Year book of Pharm.*, 1872, p. 629.

(2) *Year book of Pharm.*, 1875, p. 540.

alcoolique. Pour arriver à cette constatation, j'ai fait agir sur la barbaloine le chlorure de benzoyle et le chlorure d'acétyle dans deux conditions différentes.

I. — Action des chlorures d'acides en présence de la pyridine (1).

Dibenzoylbarbaloine $C^{16}H^{14}(C^7H^5O)^2O^7$. — On dissout 2 gr. de barbaloine dans 10 cc. de pyridine. La solution s'opère facilement à froid. On ajoute peu à peu 3 gr. de chlorure de benzoyle. Le mélange s'échauffe. On abandonne 2 à 3 heures. On verse le tout dans 100 cc. d'eau. Le magma poisseux obtenu est dissous dans l'éther; la solution étherée, lavée d'abord à l'eau acidulée de HCl puis à l'eau pure est enfin concentrée par distillation. Le résidu est abandonné à l'évaporation spontanée, puis exposé sur SO^4H^2 dans le vide partiel. Après 2 à 3 jours, on obtient une masse jaune boursoufflée dépourvue d'amertume, insoluble dans l'eau, les solutions alcalines diluées ou l'eau chargée de pyridine et qui donne à l'analyse les résultats suivants : C, 67.54, 68.20; H, 5.13, 5.22, 4.85 — calculé pour $C^{16}H^{14}(C^7H^5O)^2O^7$: C, 68.18; H, 4.54.

Diacétylbarbaloine. — En opérant de même, mais en remplaçant le chlorure de benzoyle par celui d'acétyle, on obtient la diacétylbarbaloine, corps amorphe, presque insipide. Pour les raisons énoncées plus haut, l'analyse ne permet pas de savoir s'il s'agit ici réellement d'une diacétylbarbaloine. Ce n'est que par analogie avec le dérivé benzoylé que j'admets que ce corps est un dérivé diacétylé. L'essai cryoscopique autorise, du reste, la même conclusion.

En opérant au sein de l'acide acétique, j'ai obtenu $M = 401$; la théorie pour $C^{16}H^{14}(C^2H^3O)^2O^7$ exige $M = 404$.

II. — Action des chlorures d'acides seuls.

Tribenzoylbarbaloine $C^{16}H^{13}(C^7H^5O)^3O^7$. On chauffe en tubes scellés à 100° pendant une demi-heure la dibenzoylbarbaloine avec un excès de chlorure de benzoyle. La matière se dissout rapidement et, après réaction, on obtient un liquide verdâtre. Le liquide est versé dans une capsule et abandonné 3 à 4 jours sous une cloche au-dessus d'un cristalliseur contenant de l'eau. On reprend la matière solidifiée par l'éther, on agite la solution d'abord avec une liqueur de carbonate de sodium qui neutralise

(1) Voir A. DENIGER, *Berichte*, t. 28, p. 1322; A. EINHOORN et Fried. HOLLAND, *Lebig's Annalen*, t. 301, p. 95.

acides, puis avec de l'eau distillée. La solution étherée est distillée à faible volume, puis abandonnée à l'évaporation spontanée. Après 1 à 2 jours, on reprend par l'éther, on renouvelle les lavages de la solution à l'eau alcaline et à l'eau pure, on laisse évaporer, puis on termine comme pour la dibenzoylbarbaloine. La matière jaune boursoufflée obtenue est de couleur plus pâle. Elle est plus soluble dans l'éther que le dérivé dibenzoylé; mais moins soluble dans l'alcool. Son analyse a donné, trouvé : C, 70.76; H, 4.88 — calculé pour $C^{16}H^{13}(C^7H^5O)^3O^7$: C, 70.25; H, 4.43.

N° 151. — Sur la barbaloine; par M. E. LÉGER.

Dans la note précédente, j'ai annoncé que la barbaloine doit être représentée par la formule $C^{16}H^{16}O^7$ et renferme 3 OH. L'étude des dérivés suivants conduit à la même conclusion.

Trichlorobarbaloine $C^{16}H^{13}Cl^3O^7$. — J'ai obtenu ce corps en suivant la méthode de Tilden légèrement modifiée (1). On ajoute du chlorate de potassium en poudre à une solution de barbaloine dans HCl concentré. Le liquide prend d'abord une couleur foncée; puis, peu à peu, la teinte devient rouge orangé, du jour au lendemain, le tout se prend en une masse cristalline qu'on recueille et qu'on lave à la trompe. On purifie le produit par trois cristallisations dans l'alcool à 90 0/0. L'analyse du corps séché dans le vide sur SO^4H^2 a donné, trouvé : C, 45.86; H, 4.10, 3.45; Cl, 24.88 — calculé pour $C^{16}H^{13}Cl^3O^7$: C, 45.34; H, 3.07; Cl, 25.25.

Il renferme une molécule d'eau de cristallisation. Trouvé : eau, 4.28, 3.97 — calculé : eau, 4.07.

La production de ce dérivé est caractéristique pour la barbaloine. Nous verrons dans une autre note que l'isobarbaloine donne un dérivé chloré qui en diffère par la forme cristalline et par son état d'hydratation.

La trichlorobarbaloine forme des cristaux jaunes, brillants, peu solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'eau, insolubles dans le benzène. M. Wyruboff, qui en a fait l'examen cristallographique les considère comme clinorhombiques. Le développement prédominant de la face *p* leur donne l'apparence de tables rhomboïdales (2). Voici quel est le résultat des mesures effectuées

(1) *Chem. Soc.*, 1872, p. 204.

(2) La trichloraloiné obtenue par Tilden au moyen de la barbaloiné et de la zonaloiné renfermait 13.65 à 14.47 0/0 d'eau; de plus, elle cristallisait en prismes jaunes. Ces propriétés sont celles de l'isobarbaloiné trichlorée qui cristallise en aiguilles prismatiques renfermant environ 14 0/0 d'eau.

par M. Wyruboff. Faces observées : p (001), h^1 (100), m (110), $b^{1/2}$ ($\bar{1}11$), $a^{1/2}$ ($\bar{2}01$). Clivage assez facile suivant p .

$$a : b : c = 1,5448 : 1 : 1,3860; \quad \gamma = 99^\circ 20'.$$

Angles.	Calculé.	Observé.
ph^1 (001 100).....	"	* $99^\circ 40'$
mh^1 (110 100).....	"	* $123^\circ 16'$
mm ($\bar{1}10$ 110).....	$66^\circ 22'$	* $117^\circ 40'$
$b^{1/2}p$ ($\bar{1}11$ 001).....	"	"
$b^{1/2}b^{1/2}$ ($\bar{1}\bar{1}1$ $\bar{1}11$).....	$83^\circ 56'$	"
$a^{1/2}h^1$ ($\bar{2}01$ $\bar{1}00$).....	$148^\circ 50'$	$148^\circ 46'$
$a^{1/2}b^{1/2}$ ($\bar{2}01$ $\bar{1}11$).....	$128^\circ 18'$	$128^\circ 22'$

La trichlorobarbaloïne se dissout facilement à froid dans la solution de carbonate de sodium, ce que ne fait pas la barbaloïne; de plus, les solutions ainsi obtenues sont stables. Pour isoler le composé ainsi formé, on évapore la solution à sec sur SO^4H^2 dans le vide, on reprend par l'alcool absolu. On obtient ainsi un produit cristallisé en aiguilles microscopiques jaune d'or, très soluble dans l'eau, d'où il cristallise en longues aiguilles jaune orangé. Le dosage du chlore effectué sur le produit séché dans le vide sur SO^4H^2 a donné : Cl, 22.43 — calculé pour $C^{16}H^{11}Na^2Cl^3O^7$: Cl, 22.30.

Le dosage du sodium à l'état de sulfate a toujours donné des résultats variables; car, même en présence d'un grand excès de SO^4H^2 , il reste toujours dans le sulfate de sodium obtenu une certaine quantité de NaCl. Ce résultat assez inattendu peut s'expliquer en admettant que le dérivé chlorosulfoné formé d'abord se détruit assez difficilement par la chaleur pour que la plus grande partie de l'acide SO^4H^2 ajouté disparaisse, par volatilisation, avant d'avoir pu chasser le chlore à l'état de HCl.

Les chlorures d'acides réagissent sur la trichlorobarbaloïne pour donner les dérivés suivants :

1° La triacétyltrichlorobarbaloïne $C^{16}H^{10}Cl^3(C^2H^3O)^3O^7$ qui s'obtient en chauffant une demi-heure en tubes scellés à 100° la trichlorobarbaloïne avec un excès de chlorure d'acétyle. Après avoir chassé par la chaleur HCl et l'excès de chlorure d'acétyle, on reprend le résidu par l'alcool bouillant. Par refroidissement, le dérivé acétylé cristallise en lamelles rhomboïdales microscopiques extrêmement minces, anhydres, de couleur jaune, très peu solubles dans l'alcool, même à chaud, peu solubles dans l'éther, très solu-

s dans le benzène. Son analyse a donné : Cl, 18.76 — calculé
 par $C^{16}H^{10}Cl^3(C^7H^5O)^3O^7$: Cl, 19.38.

Remarquons qu'un dérivé diacétylé renfermerait 20,98 0/0 de
 ore.

La tribenzoyltrichlorobarbaloïne $C^{16}H^{10}Cl^3(C^7H^5O)^3O^7$ s'ob-
 tient en chauffant à 100° pendant une heure en tubes scellés, la
 chlorobarbaloïne avec un excès de chlorure de benzoyle. Après
 action, les tubes s'ouvrent avec une assez forte pression de HCl.
 On décompose l'excès de C^7H^5OCl par exposition du produit sous
 une cloche humide (voir tribenzoylbarbaloïne). Après évaporation
 la solution éthérée lavée successivement à l'eau chargée de
 carbonate de sodium puis à l'eau pure, on reprend le résidu par
 acétone; on ajoute de l'alcool jusqu'à léger trouble et on distille
 sous le vide à faible volume. Il arrive un moment où le liquide se
 trouble et laisse déposer la matière sous forme de grains jaunes
 non cristallins que l'on recueille et qu'on lave à l'alcool. Ce corps
 est très soluble dans l'éther et l'acétone, presque insoluble dans
 l'alcool, même à chaud. Son analyse a donné : Cl, 13.78 — calculé :
 Cl, 14.48.

Conclusions. — L'analyse chimique de la barbaloïne et des
 dérivés que j'ai préparés, jointe à l'essai cryoscopique de la diacé-
 tylbarbaloïne, prouve que la barbaloïne doit être représentée par
 la formule $C^{16}H^{10}O^7$. J'ai établi également que la molécule de la
 barbaloïne renferme trois atomes d'hydrogène remplaçables par
 du chlore, ainsi que trois hydroxyles, le dérivé trichloré conservant
 les 3 OH de la barbaloïne. Si l'on tient compte des résultats obtenus
 par MM. A. Einhorn et Fried. Holland (*loc. cit.*) dans l'action des
 chlorures d'acides sur les phénols et les alcools en présence de la
 pyridine, on arrive à cette conclusion que de ces 3 OH, deux sont
 essentiellement phénoliques, puisque leur hydrogène peut être remplacé
 immédiatement et à froid par des radicaux acides quand on traite
 la barbaloïne, en solution dans la pyridine, par les chlorures
 d'acides. Le troisième OH, n'entrant en réaction que sous l'influence
 des chlorures d'acides employés seuls et à chaud, est vraisemblable-
 ment de nature alcoolique. La formation aux dépens de la
 trichlorobarbaloïne d'un dérivé renfermant Na^3 seulement et non
 des Na^3 vient encore appuyer cette conclusion.

La barbaloïne semble se rattacher au méthylantracène. Cepen-
 dant la présence dans sa molécule d'une grande quantité d'hydro-
 gène et de 3 OH lui donne une assez grande instabilité, de telle
 sorte que le noyau anthracénique est en partie détruit quand on
 essaye de chauffer la barbaloïne avec la poussière de zinc comme

l'ont fait Gräbe et Liebermann et, après eux, Ed. Schmidt (1). Ce dernier auteur n'a obtenu de 200 gr. d'aloïne que 1 gr. de méthylantracène, aussi en arrive-t-il à douter que la barbaloine soit un dérivé de cet hydrocarbure. Cependant un peu plus tard, Tilden (2), ayant chauffé avec la poussière de zinc un produit d'oxydation obtenu par l'action du mélange chromique sur la barbaloine, produit qu'il nomma aloxanthine, obtint du méthylantracène en abondance.

La production d'acide chrysammique $C^{14}H^8(AzO^2)^4(OH)^2O^2$ et tétranitrochrysazine par l'action d' AzO^2H sur la barbaloine montre que le véritable noyau de ce corps est l'anthracène. Les 2 OH de la chrysazine préexistent vraisemblablement dans la barbaloine et lui communiquent ses propriétés phénoliques. Deux autres atomes d'oxygène existent sous forme de groupements CO appartenant à la chrysazine, laquelle est comme l'on sait, une dioxyanthraquinone. J'ai montré qu'un OH pouvait être considéré comme étant de nature alcoolique. Quant aux deux atomes d'oxygène qui restent pour compléter les sept O de la barbaloine, je cherche à en établir la nature. Je m'efforcerai également d'étendre nos connaissances sur la constitution chimique de la barbaloine. C'est vers ce but que sont dirigées les expériences que je poursuis actuellement; mais, auparavant, je ferai connaître le résultat de mes recherches sur l'isobarbaloine ainsi que sur les principes cristallisés de l'aloïne de Natal.

N° 152. — Solubilité des protéoses et des peptones dans l'alcool; par le D^r Jean EFFRONT.

Quelques auteurs ont préconisé l'emploi de l'alcool pour séparer entre eux les différents produits de la digestion pepsique.

D'après Bruylants (3), on arrive à isoler les albumoses de la peptone et de la gélatine par l'emploi de l'alcool à différents degrés de concentration. Un autre chimiste, A. Denayer (4), prétend séparer les albumoses de la peptone par l'alcool à 80°, et il admet que dans l'alcool de cette concentration la peptone est intégralement soluble, tandis que les albumoses se précipitent.

Ces deux auteurs, tout en se servant du même agent pour opérer

(1) *Archiv der Pharm.*, 1876, p. 496.

(2) *Chem. Soc.*, 1877, p. 264.

(3) BRUYLANTS, *Journ. de Ph. et de Ch.*, 6^e série, n° 2.

(4) DENAYER, Compte rendu du II^e congrès de chimie appliquée, à Paris; analyse des produits dérivés de la viande (*Journal de Pharmacie*. Anvers, 1886.

séparation des produits d'hydratation des matières protéiques, ne s'accorde nullement sur le degré de solubilité de la peptone dans l'alcool. Du reste, on trouve dans la littérature chimique des données très contradictoires sur cette question (1).

Le désaccord complet entre les auteurs sur une question aussi simple ne peut trouver d'explication que dans cette circonstance, que les divers expérimentateurs auront examiné des produits d'une pureté différente, et il est à présumer que la solubilité des peptones est en relation avec certaines conditions de milieu que l'on n'a pas encore établies. L'examen de ces conditions présenterait donc un certain intérêt, vu qu'on ne peut pas espérer aboutir à une séparation quantitative des protéoses et des peptones sans avoir des données exactes sur leurs conditions de solubilité.

Quand on ajoute à une solution de peptone du commerce quelques volumes d'alcool à 95°, on détermine dans la solution la formation d'un précipité se présentant parfois sous forme sirupeuse, parfois sous forme de flocons, et qui est incomplètement soluble dans l'eau pure.

La dissolution de la partie soluble de ce précipité ne se trouble par l'ébullition, ni par l'addition d'un acide ou d'un alcali. Elle donne une faible coloration rose avec la soude caustique et le sulfate de cuivre et précipite très abondamment lorsqu'on la sature de sulfate de zinc.

Les parties solubles dans l'alcool fournissent après évaporation un résidu très soluble dans l'eau, donnant une réaction du *biuret* caractéristique. Sa dissolution, saturée de sulfate de zinc, ne laisse percevoir qu'un trouble, ou tout au plus un léger précipité.

Ces différents caractères démontrent que la solution alcoolique contient la vraie peptone, tandis que la partie précipitée est constituée dans sa plus grande partie par les protéoses.

Pour voir jusqu'à quel point la séparation de la peptone et des protéoses est complète par l'emploi de l'alcool, nous avons cherché à établir la proportion entre la partie soluble et la partie insoluble, en précipitant, avec le même volume d'alcool, des solutions contenant des quantités variées de peptone brute.

Dans 100 cc. d'alcool à 95°, on verse 10 cc. d'un liquide contenant 1 gr. de peptone brute, on agite énergiquement puis on laisse reposer pendant 2 heures. On le filtre alors sur un filtre taré, on

(1) R. MALT, *Pflüger's Archiv für Physiologie*, 1874, t. 9. — HENNINGER, *De la nature et du rôle physiologique des peptones, etc.*, Paris, 1878. — ARMAND AUTIER, *Leçons de chimie biologique*. — ARTHUS, *Éléments de chimie physiologique*. Paris, 1895.

lave le filtre avec de l'alcool à 95°. On dessèche à 100°, on pèse et on détermine la teneur en azote.

Le même essai, opéré dans les mêmes conditions, est reproduit avec 1 gr. et 0^{gr},2 de peptone dissous dans 10 cc. d'eau.

ALCOOL A 95°.	PEPTONE en grammes.	PARTIE INSOLUBLE.		
		Poids trouvé en milligrammes.	Poids pour 100.	Azote en milligrammes.
100 cc.....	2,0	800	40.0	122
100 cc.....	1,0	402	40.2	65
100 cc.....	0,2	81	40.5	"

Comme on voit, la partie insoluble est constante dans les 3 essais où les quantités de peptone varient cependant de 2 à 0,2 gr., ce qui nous amène à la conclusion que l'alcool précipite seulement certains corps, à l'exclusion de tous les autres.

Les résultats concluants que nous venons d'exposer ont été obtenus en examinant une peptone préparée par l'action de la pepsine sur la fibrine en solution acidulée par l'acide sulfurique. En répétant les mêmes expériences avec des peptones d'autres provenances, nos résultats ont été tout à fait différents. Dans certains cas même, on a constaté des variations énormes dans les rapports entre les parties solubles et insolubles, suivant la quantité de peptone soumise à l'essai.

Voici les résultats d'essais pratiqués avec de la peptone d'albumine obtenue par l'action de la pepsine en solution acidulée par l'acide chlorhydrique :

ALCOOL A 95°.	PEPTONE en grammes.	PARTIE SOLUBLE.		
		Poids trouvé en milligrammes.	Poids pour 100.	Azote en milligrammes.
100 cc.....	2,0	460	23	71
100 cc.....	1,0	620	31	32
100 cc.....	0,5	840	42	"

On voit que la régularité observée dans la première analyse ne peut nullement être constatée ici. Quand nous précipitons un liquide

enant 2 gr. de peptone par 100 gr. d'alcool, nous obtenons 1/0 de matière insoluble, tandis qu'avec une solution contenant 2 de peptone, la proportion de substance insoluble dans l'alcool presque double.

ous avons soumis à la même épreuve toute une série de produits peptonisés, et le résultat obtenu nous a démontré que la différence qu'on constate d'un produit à l'autre, au point de vue de la solubilité dans l'alcool, ne provient pas exclusivement de la nature du produit, mais principalement des réactions du milieu.

Dans le produit complètement neutre, on trouve une proportion constante entre les parties solubles et insolubles dans l'alcool ; au contraire, lorsque le produit est acide, la proportion des parties solubles diminue avec la quantité de peptone employée.

Voici un essai qui montre quelle influence peuvent avoir les réactions du milieu sur la solubilité des protéoses dans l'alcool.

Dans un volume déterminé d'alcool, on verse une certaine quantité d'une solution de peptone brute, on répète l'expérience avec des solutions de peptone d'acidité différente. On pèse ensuite le précipité produit par l'alcool.

	ALCOOL A 95°.	PEPTONE en grammes.	ACIDE en centi- grammes.	PARTIE INSOLUBLE.		CENDRES dans 100 parties insolubles.
				Poids en grammes.	Poids pour 100.	
1	100 cc.....	2	0	1,009	54,9	5,2
2	100 cc.....	2	14	0,523	26,1	8,79
3	100 cc.....	2	35	0,190	9,5	9,1

Dans l'essai n° 1, la solution de peptone est neutre et le précipité produit par l'alcool est de 54,9 0/0 de la peptone employée. Dans les essais 3 et 4, la même peptone est acidulée par l'acide chlorhydrique, et on voit la solubilité du produit augmenter en augmentant la quantité d'acide employée. En présence de 14 cgr. d'acide chlorhydrique, nous obtenons encore 26 0/0 de matières insolubles, mais qu'avec 35 cgr. la partie insoluble descend jusqu'à 9,5 0/0. Nous avons pu constater aussi qu'en augmentant suffisamment l'acide chlorhydrique, l'alcool ne donne plus le moindre précipité.

Voici donc un point établi : la solubilité des protéoses dépend des réactions du milieu.

Dans la suite de ce travail nous donnerons une description de la méthode d'analyse des produits de l'hydratation des matières protéiques, et nous aurons l'occasion d'étudier de plus près la nature des produits que l'on sépare par l'alcool.

N° 153. — Sur le dosage des albumoses et des peptones;
par le Dr Jean EFFRONT.

Nous avons établi dans le travail précédent que la solubilité des matières albuminoïdes varie avec les réactions du milieu, et que la réaction acide paraît favoriser particulièrement cette solubilité. La solution acide de syntonine, d'albumose et de peptone n'est pas, en effet, précipitable par l'alcool, tandis que la solution neutre présente des caractères tout différents. En solution neutre en effet, les albumoses sont précipitées par l'alcool, tandis que la peptone entre en solution.

En nous basant sur ces observations, nous avons établi la méthode suivante pour l'analyse de la peptone brute.

L'analyse porte sur la détermination quantitative de la syntonine, des albumoses et de la peptone.

Le dosage se pratique de la façon suivante : 50 cc. de solution de peptone brute à 50/0 sont neutralisés par la soude décimale, puis laissés en repos pendant deux heures. On filtre alors le liquide sur un filtre taré où on recueille le précipité de syntonine formé dans le milieu neutre. On lave le filtre d'abord à l'eau, puis à l'alcool absolu. On dessèche à 100° et on prend le poids de syntonine. Il est aussi nécessaire de faire une détermination des cendres du précipité et de les défalquer du poids total, parce que ce précipité contient souvent une proportion assez élevée de matières minérales.

Le liquide neutre, débarrassé de la syntonine, peut servir, à la rigueur, pour la détermination des peptones.

Toutefois, comme ce liquide est dilué par la soude normale au dixième, ensuite par les lavages successifs à l'eau et à l'alcool, il est préférable de se servir d'un autre échantillon. On prend 50 cc. de la solution, on neutralise avec de la soude normale, on amène avec de l'eau au volume de 55 cc., et après avoir laissé le liquide neutre au repos pendant quelque temps, on filtre et on prélève 44 cc. du filtrat, quantité correspondant à 40 cc. du liquide primitif. On ajoute 8 cc. d'acide chlorhydrique normal, puis on verse par petites portions 250 cc. d'alcool à 95°. Au liquide alcoolique resté clair, on ajoute 8 cc. de soude normale en remuant énergi-

ment le mélange. On abandonne alors le liquide au repos, il se forme un précipité qui tend à s'attacher aux parois du vase; pour éviter cet inconvénient on frotte les parois avec une baguette de verre. Après 2 heures, on recueille le précipité sur un filtre taré, le lave avec de l'alcool à 75 cc., on le dessèche à 100° et on le pèse, ce poids constitue le poids d'albumoses.

Le liquide alcoolique filtré est évaporé au bain-marie, le résidu séché à 100° représente le poids de peptone et de matières minérales. Il suffit donc de soustraire du poids de ce résidu 0,468,

représentent la dose de chlorure de sodium introduit pour obtenir le poids de peptone.

Lorsque la substance à analyser ne contient que de faibles proportions de matières minérales, on arrive à des résultats très satisfaisants en prenant simplement le poids des matières insolubles des matières solubles. Dans le cas contraire, il est utile de corriger les résultats par un dosage de l'azote contenu dans les albumoses et la peptone séparées. Dans les cas particuliers, il est à recommander de laisser le liquide alcoolique acide en repos pendant quelques heures, de cette façon il se produit parfois un précipité de sels que l'on peut éliminer par filtration du liquide avant d'ajouter la soude.

Cette méthode présente l'avantage d'être très expéditive et de fournir des chiffres concordants avec des solutions de peptone pure contenant de 1 à 10 0/0 de matières protéiques.

Toutefois on pourrait se demander avec quelque raison si la partie insoluble dans l'alcool correspond réellement aux protéoses si on n'a pas affaire à un mélange de différents produits.

Pour établir la valeur d'une méthode analytique, on peut recourir à deux moyens différents : on peut comparer les résultats obtenus par la méthode proposée avec les résultats fournis par une méthode reconnue exacte.

On peut encore procéder d'une autre manière. On prépare des mélanges de substances connues, dans différentes proportions et les soumet à l'analyse. On peut ainsi vérifier les résultats obtenus par la méthode.

Malheureusement, dans le cas présent, l'un et l'autre de ces moyens nous font défaut.

Les méthodes actuellement connues de dosage d'albumoses et de peptone sont, en effet, loin d'offrir une sécurité absolue et ne peuvent servir de point de comparaison.

Le second mode de vérification nous est également interdit. En effet, les albumoses et les peptones n'ont pu être jusqu'à présent

obtenus à l'état pur et il est évident qu'un produit impur ne peut servir à la vérification d'une méthode.

De plus, comme nous le démontrerons dans la suite, nous ne trouvons, lorsque nous avons affaire à des albumoses, non pas devant un corps, chimiquement bien déterminé, mais devant une classe de substances très voisines caractérisées par quelques propriétés fondamentales, mais différant toutefois les unes des autres dans leurs propriétés physiques et chimiques.

En présence de ces difficultés, nous avons été amenés à chercher une autre voie pour établir la valeur réelle de la méthode proposée.

On sait qu'en soumettant la fibrine dans un milieu acide à l'action de la pepsine, on forme trois séries de produits : la syntonine, les albumoses et la peptone. Si l'action de l'enzyme se prolonge, les deux premiers produits disparaissent pour faire place au produit final de la réaction : à la peptone.

L'observation de ces transformations successives peut servir à la vérification de la méthode d'analyse.

Si la méthode proposée donne exactement les quantités d'albumoses et de peptone présentes, elle devra dans une série d'analyses successives d'une substance en voie de peptonisation fournir des chiffres démontrant l'augmentation graduelle de la peptone au même temps que la diminution correspondante des albumoses. C'est ce mode de vérification que nous avons choisi.

Il était nécessaire pour suivre les différentes phases de la peptonisation de choisir une matière première exempte, le plus possible, de corps étrangers. Sous ce rapport on arrive à de bons résultats par un traitement successif de la fibrine par l'eau acidulée, puis par la pepsine. Voici comment on opère : 100 gr. de fibrine du sang desséchée sont mis en digestion dans 1 litre d'acide chlorhydrique à 1 1/2 p. 1000. On abandonne le tout pendant 12 heures à la température ordinaire, après quoi on exprime le liquide ; la fibrine séparée est mise de nouveau en contact avec de l'eau acidulée, on ajoute 0,2 de pepsine et on laisse le liquide monter doucement à la température de 50°. Au moment où la fibrine commence à entrer en solution, on arrête la digestion, on exprime à nouveau le liquide de la fibrine, que l'on délaie pour la troisième fois dans l'eau acidulée, à laquelle on ajoute de la pepsine. Le mélange est alors placé au bain-marie à 50° et laissé jusqu'à une nouvelle liquéfaction partielle de la fibrine.

En dosant les cendres dans les différentes solutions de fibrine qu'on obtient, on constate que la teneur en matières minérales

due au fur et à mesure que la dissolution de la fibrine se. En changeant cinq fois l'eau acidulée, on obtient une solution de fibrine presque exempte de cendres.

Voilà la composition du liquide :

Densité.....	1,016
Matières sèches	4,36
Cendres	5 mgr.

C'est cette dernière solution qui sert à notre analyse. On en verse dans un ballon 500 cc, on ajoute 1/2 gr. de pepsine active, bouche le flacon et on le place dans un bain-marie à 50°. A différents intervalles, on prélève des échantillons dans lesquels on détermine la proportion de syntonine, d'albumoses et de peptone. La marche de cette peptonisation est exprimée dans le tableau suivant :

	Au début.	Après 3 h.	Après 6 h.	Après 12 h.	Après 48 h.
Syntonine	gr 1,14	gr 0,30	gr 0,25	gr 0,2	gr 0,0
Albumoses.....	1,82	1,869	1,780	1,452	1,41
Peptones	1,32	2,253	2,350	2,750	3,02

Il est facile de constater sur ce tableau, qu'au début la peptonisation suit une marche assez rapide, lorsque l'analyse accuse la présence de quantités notables de syntonine dans le liquide. Dans la suite l'accroissement de la peptone est ralenti et paraît se faire tout aux dépens des albumoses.

La séparation des protéoses et des peptones par l'alcool dans les solutions neutres fournit des résultats concordant avec la marche normale de la peptonisation, et cette méthode pourra, grâce à sa simplicité, rendre de grands services dans l'étude des conditions physiques et chimiques de l'action de la pepsine sur l'albumine de fibrine.

Dans un travail postérieur nous reviendrons sur l'analyse quantitative de la peptone en présence des matières extractives de la fibrine.

1° 154. — Sur le pouvoir dissolvant de la pepsine ; par le Dr Jean EFFRONT.

La pepsine, comme l'amylase, possède un pouvoir dissolvant en même temps qu'un pouvoir hydratant. Les deux propriétés distinctes

de l'amyrase ont été étudiées séparément et avec méthode, tandis que dans les études sur la pepsine on ne fait pas de distinction entre la propriété dissolvante et la propriété peptonisante.

Par suite de cette confusion les conditions physiques et chimiques de l'action de cet enzyme ont été étudiées dans de fort mauvaises conditions, et il m'a paru intéressant de reprendre cette étude en examinant séparément les deux propriétés de la pepsine.

Influence de l'acidité du milieu. — On sait que l'activité digestive de la pepsine varie de puissance avec l'acidité du milieu.

D'après Petit une dose de 3 à 4 gr. d'acide chlorhydrique et une dose de 5 gr. d'acide sulfurique représentent l'acidité favorable à la peptonisation de la fibrine. Les données de cet auteur semblent démontrer que la nature de l'acide employé importe peu et que l'acide chlorhydrique pourrait être remplacé par l'acide sulfurique en en changeant simplement la dose.

Et, en réalité, quand nous abandonnons comme le fait Petit les matières albuminoïdes à l'action d'un excès de pepsine pendant douze heures à 50°, nous arrivons en présence d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique à la même phase d'hydratation dans laquelle l'acide nitrique ne produit plus de précipité.

Mais ce réactif ne donne qu'une idée très superficielle de la peptonisation et ne fournit aucun éclaircissement sur la marche de la solubilisation proprement dite.

Pour apprécier exactement la valeur dissolvante de la pepsine et l'influence qu'exerce sur elle l'acidité, on doit se placer dans d'autres conditions. Il faut mettre en action de très faibles doses de substance active et limiter la durée de l'expérience. Quand on adopte ce mode opératoire on se trouve en présence de résultats tout différents des précédents.

Voici quelques expériences sur l'influence des acides :

20 gr. de fibrine humide contenant 3 gr. de substance sèche sont mis en digestion avec 60 cc. d'acide à différents titres et 5 milligr. de pepsine. On laisse le mélange trois heures à 50°, on dilue le liquide avec 500 cc. d'eau et on le filtre. La fibrine restant sur le filtre est lavée à l'eau et desséchée à 100°.

	Grammes p. 1000.	Fibrine dissoute (grammes).
Acide chlorhydrique	{ 1,0	2,00
	{ 1,5	2,65
	{ 2,0	2,57
Acide sulfurique	{ 3,0	1,25
	{ 5,0	1,30
	{ 7,0	1,20

La dose optima d'acide est de 1^{er},5 pour l'acide chlorhydrique et gr. pour l'acide sulfurique ; il faut toutefois remarquer que les deux acides agissent très différemment. Avec l'acide chlorhydrique nous arrivons à dissoudre 88 0/0 de la fibrine mise en digestion, tandis qu'en opérant avec l'acide sulfurique, en adoptant les doses les plus favorables on n'en peut dissoudre que 43 0/0.

Les mêmes expériences pratiquées avec du blanc d'œuf nous ont donné des résultats analogues.

5 gr. de blanc d'œuf coagulé sont coupés en petits morceaux, additionnés de 30 cc. de liquide acide et de 5 milligr. de pepsine, et sont maintenus à 50° pendant deux heures.

	Grammes p. 1000.	Albumine dissoute (grammes).
Acide chlorhydrique	1,5	2,70
	3,0	4,75
Acide sulfurique.....	5,0	3,00
	10,0	2,30

Comme on le voit la pepsine a dissous beaucoup plus d'albumine en solution acidulée par l'acide chlorhydrique qu'en présence d'acide sulfurique. Il est toutefois à remarquer que la dose maxima d'acide chlorhydrique n'est plus de 1^{er},5 comme pour la fibrine ; mais 3 gr. Cette différence doit être attribuée, non pas à la nature des deux matières albuminoïdes, mais bien à leur état de division.

L'expérience suivante vient à l'appui de cette interprétation :

Une série d'échantillons de 20 gr. d'albumine coagulée et émulsionnée dans 100 cc. d'eau, sont tamisés sur un tamis en soie et additionnés de 100 cc. d'acide à différents titres et de 10 milligr. de pepsine. On abandonne le tout à 50° pendant trente minutes après lesquelles on pèse l'albumine dissoute.

	Grammes par litre.	Albumine dissoute (grammes).
Acide chlorhydrique.....	0,75	4
	1,5	20
	3,0	13
	6,0	11

L'albumine d'œuf émulsionnée se dissout donc beaucoup plus facilement en présence de 1^{er},5 d'acide chlorhydrique, qu'en présence de 3 gr.

La dose optima d'acide chlorhydrique n'est donc pas une dose fixe, elle dépend comme nous le voyons de l'état de division de la matière albuminoïde, et nous établirons plus loin qu'elle dépend aussi des autres conditions du milieu.

Méthode pour la détermination de l'activité de la pepsine.
Lorsque nous nous sommes proposé l'étude de l'influence des conditions physiques et chimiques sur la pepsine, nous avons été amenés à rechercher avant tout une méthode expéditive et simple pour l'évaluation du pouvoir dissolvant de cet enzyme.

La méthode que nous avons adoptée repose sur l'observation suivante : l'albumine convenablement émulsionnée fournit un liquide blanc, opaque, qui ne devient transparent que lorsque la dernière trace d'albumine est dissoute.

L'activité de la diastase peut donc se mesurer par le temps qu'il faut prendre pour un volume déterminé de liquide pour passer de la teinte blanche à l'état de transparence.

L'émulsion d'albumine se prépare avec 80 gr. d'albumine d'œuf desséchée du commerce, que l'on dissout dans deux litres d'eau. On neutralise exactement cette dissolution, on ajoute 20 cc. d'acide chlorhydrique normal et on maintient le liquide à 80° pendant dix minutes en agitant énergiquement.

Le précipité spongieux d'albumine qui se forme est recueilli sur un filtre, lavé à différentes reprises avec de l'eau distillée, puis pressé fortement. Le produit sortant de la presse retient encore 80 0/0 d'eau, on en prend 50 gr., qu'on dilue dans 250 cc. d'acide chlorhydrique à 3 gr. 1/000, de façon à avoir 4 gr. d'albumine p. 100 de liquide. Pour compléter la division de l'albumine on fait passer le liquide une douzaine de fois sur un tamis en soie.

L'évaluation du pouvoir dissolvant se fait dans cette émulsion de la manière suivante :

Dans un tube à essais de 18 mm. de diamètre, on verse 10 cc. d'un liquide émulsionné, on y ajoute 10 cc. d'eau et on le place au bain-marie à 50° pour qu'il prenne la température du bain, après quelques minutes on verse dans le tube 1/2 cc. d'une solution de pepsine à 0,5 0/0. De temps en temps on agite fortement le liquide, et on attend qu'il devienne complètement transparent.

Pour mieux saisir cet instant critique on essaie de déchiffrer à travers le tube une lettre de petite dimension tracée sur du papier blanc.

Le passage du liquide de l'état opaque à l'état de transparence est très net et on peut avec sécurité enregistrer le nombre de minutes qui s'écoulent depuis le moment où on a additionné le tube de pepsine jusqu'à la décoloration du liquide.

Avec une pepsine d'excellente qualité le liquide blanc devient transparent en vingt minutes, la force dissolvante est dans ce cas

rimée par 100, et on peut se servir de cette donnée comme point de comparaison.

La force d'une pepsine qui dans les conditions mentionnées plus haut rend le liquide transparent en quarante minutes, par exemple, pourra être exprimée par le chiffre 50.

La valeur de cette méthode est vérifiée par ce fait qu'en travaillant avec des doses croissantes de pepsine on constate une proportionnalité entre la durée de la solubilisation et la dose de pepsine. On a :

				Minutes.
gr. d'émulsion d'albumine	plus	1 mgr. de pepsine	prend	30
—	—	2	—	61
—	—	3	—	89
—	—	4	—	123

La méthode que nous avons adoptée pour analyser la pepsine se prête aussi très bien à l'étude des conditions physiques et chimiques de l'action de cet enzyme.

Action de la température. — Une série d'échantillons de 10 cc. d'émulsion d'albumine sont additionnés de 10 cc. d'eau, et de 1 cc. de solution de pepsine. Ils sont placés au bain-marie à différentes températures :

Températures.	Minutes.
45°	35
50°	17
55°	15
58°	10
60°	6
65°	5
75°	3 h. pas de dissolution

On peut voir d'après ce tableau que l'albumine se dissout en sept minutes dans le tube placé à 50°, et que dans l'échantillon tenu à 65°, température optima, la dissolution se fait environ deux 1/2 plus vite ; le liquide devient transparent au bout de 1 minutes.

Cependant, on remarquera que la température optima se trouve à la limite de la température de destruction de l'enzyme. En effet, la dissolution marche avec une grande rapidité pendant les premières minutes ; mais s'arrête après cette courte durée.

Nous avons étudié cette destruction de la pepsine à sa température optima en exposant divers échantillons d'une solution de pepsine à différentes températures pendant une heure et pendant deux heures. Lorsque la pepsine a subi l'action de la température, on

prélève 1 cc. de chacun de ces échantillons et on l'introduit dans un tube contenant de l'albumine émulsionnée et maintenu à 50°.

Températures.	Après 1 heure (minutes).	Après 6 heures (minutes).
40°	60	60
50°	60	60
60°	60	75
65°	65	80
70°	246	pas de dissolution

La solution de pepsine maintenue une heure à la température optima, 65°, est déjà sensiblement affaiblie, elle ne produit la liquéfaction de l'albumine à 50° qu'en soixante-cinq minutes. Si on prolonge l'action de la température pendant six heures l'affaiblissement s'accroît, elle ne produit plus le même travail qu'en quatre-vingts minutes.

A 70° la destruction de l'enzyme est déjà très profonde après une heure, et après six heures l'activité est complètement perdue.

Les expériences que nous venons d'exposer sur la température de destruction ont été pratiquées avec une solution neutre de pepsine.

Si nous répétons ces essais avec des liquides d'acidité croissante, contenant de 1^{er},5 à 5 gr. d'acide chlorhydrique par litre, on constate que la température de destruction descend à mesure que l'acidité augmente.

La température optima suit toujours de très près la température de destruction et comme cette dernière subit des variations notables suivant l'acidité du milieu, on obtient des déterminations très différentes de la température optima suivant l'acidité du milieu.

En présence de 1.5 d'ac. chlorhydrique la température optima est de 65°

—	3.0	—	—	55°
—	4.0	—	—	50°

Influence des substances chimiques. — Nous avons fait une série d'expériences en vue d'étudier l'influence des composés chimiques sur l'action de la pepsine. Ces expériences avaient pour but de trouver des conditions chimiques favorisant le pouvoir dissolvant, elles n'ont pas abouti au résultat voulu.

Les substances étrangères n'exaltent pas le pouvoir dissolvant de la pepsine, au contraire, nous avons constaté que la présence de ces corps produisait toujours un effet retardateur, et souvent même nous avons trouvé une sensibilité surprenante de la pepsine vis-à-vis des réactifs.

Les sulfates peuvent être placés en première ligne comme agent ralysant de l'activité diastasique :

	Quantité de sulfate p. 100 de liquide (milligrammes).	Minutes.
Témoin.....	0	22
Sulfate de soude.....	20	12
— de potasse	20	52
— de magnésium.....	20	60
— d'ammonium.....	20	83

En présence de 20 milligr. de sulfate d'ammonium, la solubilisation marche presque quatre fois plus lentement que dans l'expérience pratiquée sans sulfate.

L'effet retardateur des sulfates a été également constaté dans des essais faits avec de la fibrine. 15 gr. de fibrine humide contenant 5 gr. de substance sèche sont mis au contact de 1 cc. d'une solution de pepsine diluée dans 60 cc. d'acide chlorhydrique à 1^{er},5 0/00. Dans une série d'essais parallèles on étudie l'action du sulfate de soude, que l'on additionne en quantités variables au liquide actif. Après une digestion de deux heures à 50°, on dilue avec de l'eau, on recueille la fibrine non dissoute sur un filtre, on la dessèche à 100° et on la pèse.

Quantité de sulfate (milligrammes).	Fibrine non dissoute (grammes).
0.....	0,25
50.....	1,15
200.....	1,60

Nous avons ainsi remarqué que quand on emploie pour l'expérience de l'eau de diverses provenances on obtient avec chaque eau une grande différence dans la marche de la dissolution.

La présence d'une trace de sulfate de chaux suffit pour qu'un retard se déclare dans l'action de l'enzyme.

L'effet produit par le sulfate de calcium est exprimé par les chiffres suivants :

Sulfate de calcium p. 100 de liquide (milligrammes).	Minutes.
0.....	31
10.....	50
20.....	59
40.....	102
50.....	133
60.....	175
80.....	210

L'effet retardateur constaté se trouve en relation directe avec la dose de sulfate employée. Il est évidemment provoqué par la formation de chlorure de calcium et le déplacement d'acide sulfurique.

Si l'on admet cette manière de voir, il devient probable que l'action paralysante du sulfate doit être plus prononcée dans le suc gastrique, pauvre en acide chlorhydrique, que dans le liquide plus riche en acide.

Les expériences confirment pleinement cette hypothèse. Le tableau suivant donne la marche de solubilisation de trois émulsions contenant des proportions identiques d'albumine et de pepsine, mais acidulées à différents degrés.

Acide chlorhydrique par litre (grammes).	Sans sulfate (minutes).	Avec 40 milligr. de sulfate (minutes).
1,5.....	29	120
2,5.....	36	92
3,0.....	60	90

Dans le liquide contenant 1^{gr},5 d'acide chlorhydrique par litre la solubilisation se fait sans sulfate en vingt-neuf minutes et avec sulfate en cent vingt minutes; donc en présence de sulfate il faut plus de quatre fois plus de temps que pour arriver au même résultat sans sulfate. Dans une solution de 3 gr. d'acide chlorhydrique l'effet retardateur du sulfate est beaucoup moindre, sans sulfate la solubilisation se fait en soixante minutes, avec sulfate en quatre-vingt-dix minutes.

Les chlorures exercent également une action défavorable sur la dissolution de la fibrine et de l'albumine par la pepsine; mais l'effet retardateur de ces corps est beaucoup moins prononcé que pour les sulfates. Les chlorures de potasse, de soude ou d'ammonium à la dose de 20 milligr. 0/0 produisent un effet peu sensible. En présence de 200 milligr. le retard augmente, il faut généralement le double de pepsine pour arriver à une dissolution.

Dans une solution à 1 0/0 de ces sels, il faut trois fois plus de pepsine que dans un liquide dépourvu de ces corps.

Les chlorhydrates de baryum, strontium, aluminium, manganèse et magnésium ne produisent d'effet retardateur qu'à la dose de 200 milligr. En présence de leur solution à 1 0/0, la dissolution nécessite deux fois plus de pepsine.

Le chlorure de calcium agit comme le chlorure de sodium. Le chlorure de fer produit un retard peu sensible à la dose de

milligr. ; mais l'effet retardateur augmente très rapidement avec la dose de fer.

Le phosphate d'ammoniaque agit comme paralysant à la dose de 20 milligr. 0/0.

Les iodure et bromure de potassium paralysent déjà l'action à la dose de 50 milligr. Le lactate de chaux est sans effet à la dose de 250 milligr. La caféine, qui paraît favoriser la peptonisation, est sans action sur la dissolution. L'antipyrine ne produit pas de retard à la dose de 250 milligr., on ne constate son effet qu'en solution à 1 gr. 0/0.

Les acides de la série grasse et les alcools ne produisent aucun retard. L'acide borique à la dose de 1^{re},25 n'a pas d'action.

L'acide salicylique est déjà retardateur à 25 milligr. par litre et en présence de 150 milligr. de cet agent il faut le double de pepsine. Le fluorure d'ammonium ne produit pas de retard quand on en emploie 30 milligr. ; en présence de 150 milligr., il faut quatre fois plus de pepsine. L'action du fluorure présente un certain intérêt, car même à la dose minime de 30 milligr. 0/0 ce sel agit en milieu acide comme un antiseptique puissant.

145. — Analyse chimique des roches. Dosages du potassium et du sodium ; par M. Ed. BONJEAN.

Dans une récente communication faite à l'Académie des sciences (1) par M. Michel Lévy, « sur la séparation en deux groupes minéraux des épanchements volcaniques du Mont-Dore ; caractères minéraux distinctifs de leurs magmas et de celui qui a alimenté les éruptions de la chaîne des Puys », nous avons donné les résultats des analyses de onze roches volcaniques provenant de l'étoile du périphérique du Mont-Dore, analyses reproduites ci-après. Il était très important de déterminer exactement les quantités respectives de soude et de potasse dans ces roches. Voici la méthode d'analyse que j'ai employée, de préférence à toutes celles pratiquées jusqu'alors, après en avoir vérifié maintes fois l'exactitude dans les analyses chimiques des eaux et des roches. Ce procédé demande beaucoup de temps et de soins ; malheureusement, les quantités de soude et de potasse ne peuvent être déterminées exactement qu'après avoir isolé à l'état de pureté absolue les sels des deux métaux alcalins.

Méthode d'analyse. — 1^{re} On détermine le chiffre de silice,

d'oxyde de fer, d'alumine, de chaux, de magnésie, d'acide sulfurique après attaque de la roche par le mélange des carbonates alcalins.

2° On effectue l'attaque au carbonate de chaux (1 gr. de roche + 0,5 de carbonate de chaux) au four de MM. Forquignon et Leclerc en vue du dosage des métaux alcalins. On contrôle la silice; quant aux oxydes de fer et d'alumine, de chaux, de magnésie, les résultats obtenus sont généralement inexacts, quels que soient les soins apportés dans la séparation de ces corps, par suite de la dissémination de la grande quantité de chaux introduite. La séparation et les dosages de la potasse et de la soude sont effectués de la façon suivante : on élimine la silice, l'oxyde de fer, l'alumine, la chaux par les procédés ordinaires. Le liquide résiduaire est évaporé à siccité au B.-M., on chasse par incinération les sels ammoniacaux (oxalate, acétate, chlorhydrate). On reprend par l'eau et sépare la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien : c'est la seule manière de s'en débarrasser totalement. On chasse l'ammoniaque et précipite le phosphate d'ammoniaque par une solution fraîche d'acétate neutre de plomb pur à 10 0/0 en léger excès. On filtre et élimine l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré. Après filtration on évapore le liquide au B.-M., incinère le résidu au rouge sombre, reprend par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, filtre et concentre. On précipite le potassium par le chlorure de platine et addition d'alcool étheré. On filtre et lave à l'alcool étheré, dissout le chloroplatinate de potassium dans l'eau chaude, déplace le platine par le magnésium; on filtre, lave, incinère, pèse le platine précipité correspondant au potassium.

Dans le liquide séparé du $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ on chasse l'alcool étheré, précipite le platine par H_2S à chaud, filtre, évapore le résidu que l'on porte au rouge après addition d'acide sulfurique. On a le sulfate de soude, que l'on pèse et que l'on peut ensuite faire cristalliser.

Analyses chimiques des onze roches volcaniques.

- I. Phonolite du Roc-Blanc.
- II. Phonolite de la Malviolle.

	I.	II.
Silice, en SiO_2	58.70	54.97
Alumine, en Al_2O_3	22.36	25.84
Oxyde de fer, en Fe_2O_3	5.08	6.29
Magnésie, en MgO	1.27	1.13
Chaux, en CaO	3.39	5.21
Potasse, en K_2O	5.45	3.52
Soude, en Na_2O	5.13	4.49
Acide sulfurique, en SO_3	traces	"
Acide phosphorique, en P_2O_5	"	traces
Total 0/0 de roche sèche....	101.38	101.45

III. Trachyte à grands cristaux de la Quenille.

	III.
Silice, en SiO^2	56.36
Alumine, en Al^2O^3	21.32
Oxyde de fer, en Fe^2O^3	7.29
Magnésie, en MgO	2.06
Chaux, en CaO	5.07
Potasse, en K^2O	3.65
Soude, en Na^2O	6.17
Acide sulfurique, en SO^3	"
Acide phosphorique, en P^2O^5	"
Total 0/0 de roche sèche	101.92

IV. Téphrite à hâüyne, au-dessous de l'Aiguiller-de-Guéry (roche un peu décomposée).

V. Téphrite à hâüyne, entre la Queuille et le Puy-Loup.

VI. — sous le Roc-Blanc.

VII. — sous le Roc-Blanc (roche un peu décomp.)

VIII. — sous le Roc-Blanc.

	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Silice, en SiO^2	54.00	53.60	53.20	53.00	52.80
Alumine, en Al^2O^3	24.10	22.57	24.16	22.63	21.95
Oxyde de fer, en Fe^2O^3	8.95	6.78	7.07	7.50	10.96
Magnésie, en MgO	2.35	3.92	2.20	2.47	3.06
Chaux, en CaO	4.65	5.80	6.38	7.14	7.05
Potasse, en K^2O	1.58	4.01	3.21	5.89	2.39
Soude, en Na^2O	5.60	5.11	4.44	1.72	4.37
Ac. sulfurique, en SO^3	"	traces	0.50	0.25	"
Ac. phosphorique, en P^2O^5	"	"	"	"	"
Total 0/0 de roche sèche ...	101.23	101.79	100.16	100.60	102.58

IX. Basalte ophitique sous la banne d'Ordenche.

X. Basalte du Puy-Loup.

XI. Basalte compacte du sommet de la banne d'Ordenche.

	IX.	X.	XI.
Silice, en SiO^2	49.00	47.23	44.50
Alumine, en Al^2O^3	21.70	24.25	21.50
Oxyde de fer, en Fe^2O^3	13.30	11.33	14.90
Magnésie, en MgO	5.22	4.85	7.60
Chaux, en CaO	8.95	8.47	8.96
Potasse, en K^2O	1.95	1.64	2.47
Soude, en Na^2O	0.63	1.81	1.36
Acide sulfurique, en SO^3	"	"	"
Acide phosphorique, en P^2O^5	"	"	"
Total 0/0 de roche sèche	100.75	99.58	101.26

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur la flamme de l'hydrogène; SCHLAGDENHAUFFEN et PAGEL (*C. R.*, t. 128, p. 1170; 8.5.99). — Les auteurs montrent que la flamme de l'hydrogène pur ou impur devient subitement bleu violacée quand on l'écrase par un corps froid, verre ou porcelaine, dans diverses conditions expérimentales; cette coloration est due à la présence de H^2Se . Le sélénium a été isolé en préparant de l'hydrogène avec SO^4H^2 et 2 kilogr. de zinc pur. Le gaz traverse des solutions de potasse, d'acétate de plomb, de sublimé, de nitrate d'argent et barbote finalement dans de l'acide nitrique. Celui-ci évaporé et additionné de SO^2 fournit une coloration rouge, puis un ppté de même couleur indiquant la présence du sélénium.

G. ANDRÉ.

Déplacement du mercure par l'hydrogène; Albert COLSON (*C. R.*, t. 128, p. 1104; 1.5.99). — L'action de l'hydrogène sur un composé mercuriel uniformément pulvérisé est proportionnelle au poids du solide. Si, dans des tubes identiques, pleins d'hydrogène, on place HgO jaune sec et qu'on maintienne ces tubes à 100° , il apparaît des gouttelettes de mercure et de H^2O . La rapidité de l'absorption de H n'est pas proportionnelle à la masse, c'est-à-dire à la pression; dans ces réactions lentes, elle paraît être proportionnelle à la distance moléculaire, c.-à-d. à la racine cubique de la pression. — Quand on compare les deux oxydes jaune et rouge, on trouve que l'action de H à 100° sur ces oxydes est tout à fait comparable. L'allure de ces deux réactions est identique; elles ne diffèrent que par la vitesse qui est cinq fois plus grande pour $Hg^{(1)}$ jaune que pour HgO rouge, comme si le premier avait un grain plus fin. Il n'exerce aucune action réductrice sur Hg^2O , même au bout de quatre jours à 100° . — A 100° , H est sans action sur $HgCl^2$; il réduit le sulfate et l'azotate mercuriques secs. Le nitrate mercurieux sec dégage AzO en présence de H à 100° ; le sel jaunît et il se fait HgO . H réduit donc l'acide du sel mercurieux et provoque l'oxydation de la base.

G. ANDRÉ.

Sur le pouvoir oxydant des périodates alcalins; E. PÉCHARD (*C. R.*, t. 128, p. 1101; 1.5.99). — Le périodate monosodique

comporte comme une combinaison d'iodate et d'oxygène actif ; et la dissolution de ce sel, on peut reproduire toutes les expériences classiques relatives à l'ozone. Cette dissolution attaque le mercure, noircit l'argent, peroxyde l'oxyde de thallium, décolore l'indigo ; elle dégage lentement de l'oxygène ozonisé et laisse de l'iodate de sodium. — L'oxydation à chaud de l'ac. oxalique en présence de SO^4H^2 par les iodates donne de très bons résultats : cette oxydation ne s'applique pas aux périodates ; l'oxydation de l'ac. oxalique est alors très lente. En effet, l'oxygène actif n'a qu'une action lente sur l'ac. oxalique, comparable à celle de l'ozone sur le même acide. Cette difficulté peut être tournée en mélangeant le sel à analyser une solution de MnSO^4 . Comme l'ozone, le périodate transforme le sel manganoux en MnO^2 et se change en iodate. Voici d'autres procédés d'analyse des périodates : l'emploi de solutions titrées de sulfate de fer et d'ammonium et de KMnO^4 permet de constater que, en liqueur acide par SO^4H^2 , 1 at. d'oxygène du périodate oxyde *immédiatement* à froid FeSO^4 . L'iodate résultant continue ensuite *lentement* l'oxydation ; un titrage rapide permet de doser l'oxygène actif. En solution alcaline, l'oxygène actif seul entre en réaction, car l'iodate n'oxyde pas une solution alcaline de FeSO^4 . L'oxygène actif du périodate agit seul également dans le cas de l'oxydation de As^2O^3 en solution alcaline. — L'eau oxygénée réagit sur les périodates de la façon suivante : 1° un périodate alcalin au méthyl orange, le périodate disodique, donne, avec H_2O^2 , un dégagement lent d'oxygène comme le ferait la soude ; un périodate neutre, IO^4Na , dégage son oxygène actif et il y a mise en liberté simultanée d'un volume égal d'oxygène provenant de H_2O^2 ; 3° un périodate acide au méthyl orange, $\text{IO}^4\text{Na} + \text{SO}^4\text{H}^2$, donne la réaction suivante : tout l'oxygène du périodate et un volume égal de gaz provenant de l'eau oxygénée se dégagent ; l'iode est mis en liberté. — Ainsi donc, les périodates en solution neutre ou alcaline au méthyl orange ont un pouvoir oxydant et ne possèdent pas les iodates dans les mêmes conditions ; en solution acide, même différence : l'eau oxygénée décomposant l'ac. iodique alors qu'elle ne réagit pas sur l'ac. iodique. Les périodates ont donc une constitution différente de celle des iodates et celle des perchlorates, lesquels ne donnent aucune des réactions mentionnées.

G. ANDRÉ.

sur le sous-oxyde d'argent ; GUNTZ (*C. R.*, t. 128, p. 996 ; 4.99). — L'auteur enferme en tube scellé un poids considérable d'oxyde d'argent Ag^2O pur et sec qu'il chauffe à 358° (vapeur de

mercure) pendant 8 jours : la décomposition n'est pas complète, elle s'arrête par suite de la pression de l'oxygène dégagé. Ce dégagement est lent; au bout de 50 heures, on obtient une pression stationnaire qui a été trouvée égale à 51 kilog. par cent. carré, c'est-à-dire 49 atmosphères environ pour la tension de dissociation $\text{Ag}^4\text{O} = \text{Ag}^4 + \text{O}$. Si on diminue la pression en laissant sortir de l'oxygène, celle-ci revient au même point; on peut même perdre une seconde fois de l'oxygène, on obtiendra la même tension si on a employé un poids de Ag^2O suffisant.

L'auteur montre de la façon suivante que l'on a bien la tension de dissociation du sous-oxyde Ag^4O , se décomposant en $\text{Ag}^4 + \text{O}$ et non celle de Ag^2O . Il introduit dans un tube de verre de volume connu : 1° un poids de KMnO_4 devant dégager à 358° un volume de O donnant une pression supérieure de quelques atmosphères à 49; 2° deux tubes de verre contenant des poids connus d'argent et de Ag^2O ; on chauffe le tout 3 jours à 358° , puis, le tube étant refroidi rapidement et ouvert, on pèse les 2 petits tubes. On a trouvé ainsi:

	Ag^4O employé.	Perte observée.	Perte calculée pour la réaction $2\text{Ag}^4\text{O} = \text{Ag}^4 + \text{O}$.
Tube Ag^2O	8gr, 9082	3.39 %	3.44 %
	Ag employé.	Augmentation observée.	Augmentation calculée pour la réaction $4\text{Ag} + \text{O} = \text{Ag}^4\text{O}$.
Tube Ag.....	8gr, 2853	3.88 %	3.67 %

G. ANDRÉ.

Sur les impuretés de l'aluminium; Adolphe MINET (C. R., t. 128, p. 1163, 8.5.99). — Les impuretés que renferme l'aluminium obtenu électrolytiquement consistent généralement en silicium, fer, traces de carbone; elles ne constituent guère actuellement que les 15/10000^{es} de la masse métallique. Le silicium provient du charbon des électrodes, le fer est fourni par la cuve ou son armature. L'auteur avait imaginé, en 1887, un four dans lequel, pour empêcher la cuve d'être attaquée par le bain, on plaçait celle-ci en dérivation sur la cathode par l'intermédiaire d'une résistance calculée, de façon qu'il ne passait par la cuve que les 5/100^{es} du courant total : les parois intérieures de la cuve se recouvrent ainsi d'une couche infiniment faible d'aluminium sans cesse renouvelée, qui la garantit de toute corrosion. — Un second dispositif consiste à garnir intérieurement la cuve d'une couche de charbon jouant le rôle d'électrode négative (cuve-cathode). Le bain est maintenu

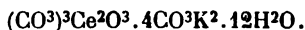
u par le courant seul. Pur au début, l'aluminium devient de en plus riche en fer, car le sodium provenant de l'électrolyse laCl, lequel fait partie du bain en fusion (mélange de fluorure de d'aluminium et de sodium, de fluorures et chlorures alcalins calino-terreux, ces derniers destinés à abaisser la temp. de on du bain), le sodium, disons-nous, qui prend naissance au t de séparation de la cuve métallique et de sa garniture, ne ve pas des quantités suffisantes de fluorure d'aluminium pour araitre; il se répand dans la masse de la garniture et la corrode. aluminium doit être transformé en alliage, il n'y a aucun nvénient à former la cuve du métal ou d'un des métaux entrant : l'alliage; le bain se souillera du métal de la cuve. — Dans un ième dispositif, le bain est maintenu fondu par le courant seul; ive métallique est intérieurement garnie d'une forte couche de bon indépendante des électrodes. Cuve et garniture n'étant le e d'aucune action électrolytique durent plus longtemps. Si la iture est suffisamment épaisse, le refroidissement extérieur z grand pour que la temp. de la cuve n'excède pas 500°, la peut être en aluminium et le métal obtenu ne renferme plus, me impuretés, que des traces de silicium. G. ANDRÉ.

ir le phosphure de magnésium; **Henri GAUTIER** (*C. R.*, 8, p. 1167; 8.5.99). — Dans un tube de verre on place deux lles de graphite contenant, l'une de la limaille de magnésium, re du phosphore rouge sec. On chasse l'air du tube par de brogène, puis on chauffe le magnésium et on fait distiller le phore; la combinaison des deux éléments se fait avec dégage- t de chaleur; on chasse l'excès de phosphore par l'hydrogène i laisse refroidir dans un courant de gaz. La nacelle est tapissée etits cristaux brillants, d'un gris verdâtre foncé, très altérables ir humide; l'eau les décompose en donnant de la magnésie et hosphure d'hydrogène PH^3 .

a formule de ce phosphure de magnésium est P^2Mg^3 . Inalté- e dans l'air ou l'oxygène secs et froids, il s'oxyde au rouge l'oxygène en donnant du phosphate de magnésie. A chaud, Br et I l'attaquent; HCl fournit PH^3 ; AzO^3H le décompose avec mmation. G. ANDRÉ.

ir un carbonate double cristallisé de peroxyde de cérium; ré **JOB** (*C. R.*, t. 128, p. 1098; 1.5.99). — L'auteur évapore ment à la temp. ordinaire les liqueurs percériques de carbo- de potassium, préparées par l'eau oxygénée. Il se dépose des

cristaux rouge sang triclinaux, qui représentent un carbonate double de potassium et de peroxyde de cérium



Ce composé se dissout dans SO^4H^2 étendu en dégageant $\text{CO}^2 + \text{O}$ avec formation d'eau oxygénée et de sulfate céreux potassique qui se dépose. En dosant l'oxygène disponible par la méthode antérieurement indiquée par l'auteur (*C. R.*, t. 127, p. 59), on reconnaît que le rapport de l'oxygène au cérium correspond bien à la formule CeO^3 . — Ces cristaux perdent leur eau à 110° en prenant une couleur rouge orangée sans subir de décomposition; on peut même les porter à 200° , ils ne s'altèrent pas. A 230° , il se dégage de l'oxygène; à 300° , il commence à se dégager CO^2 ; à 360° , il reste un composé cérique jaune clair $\text{CO}^3\text{Ce}^2\text{O}^3.4\text{CO}^3\text{K}^2$. — Ce même carbonate percérique que donne l'eau oxygénée peut se former aussi par peroxydation spontanée à l'air des sels de cérium; on obtient des cristaux identiques à ceux décrits plus haut.

G. ANDRÉ.

Sur la solubilité dans l'eau des acides normaux de la série oxalique; F. LAMOUROUX (*C. R.*, t. 128, p. 998; 17.4.99). — L. Henry avait déjà remarqué que les acides de la série oxalique peuvent être divisés en deux groupes, l'un comprenant les acides à nombre pair d'atomes de carbone qui sont peu solubles dans l'eau, l'autre comprenant les acides à nombre impair d'atomes de carbone aisément solubles dans l'eau. L'auteur étudie, entre 0° et 65° , la solubilité de ces acides et étend ses déterminations à plusieurs d'entre eux, dont la solubilité était inconnue ou mal connue. Il conclut de ses essais que les acides du groupe pair sont relativement peu solubles et que leur solubilité décroît avec l'élévation du poids moléculaire. Des acides impairs, les deux premiers seuls (acides malonique et glutarique) sont très solubles. En résumé, les acides de la série oxalique à nombre pair ou impair d'atomes de carbone sont généralement peu solubles dans l'eau; seuls, les acides malonique et glutarique font exception.

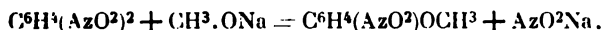
G. ANDRÉ.

Sur la solubilité dans l'eau des acides maloniques substitués; G. MASSOL et F. LAMOUROUX (*C. R.*, t. 128, p. 1000; 17.4.99). — Les auteurs ont déterminé la solubilité dans l'eau, entre 0° et 50° , des acides maloniques monosubstitués. Tous ces acides sont très solubles dans l'eau; l'introduction d'un radical hydrocarboné diminue la solubilité de l'ac. malonique. Les acides à nombre impair

atomes de carbone : acide malonique, acide éthylmalonique, sont plus solubles que les acides pairs; acides méthyl et propylmaloniques de 0° à 25°, les différences s'abaissent à mesure que la temp. s'élève. Vers 50°, ces quatre acides ont à peu près la même solubilité. Pour les températures peu élevées, on observe que, pour aucun des groupes pair et impair, la solubilité décroît avec l'augmentation de poids moléculaire; il en est de même pour les acides maloniques bisubstitués. En comparant les acides maloniques substitués avec les acides normaux correspondants, on remarque que ces derniers sont beaucoup moins solubles. — Les auteurs augmentent leurs recherches en faisant observer que s'il existe une loi reliant les solubilités à la structure moléculaire, cette loi doit être très complexe : on doit tenir compte de la solubilité de l'acide normal, de la constitution des radicaux hydrocarbonés substitués, du nombre des chaînes latérales, de leur position et, enfin, de la temp., puisque certains acides, moins solubles que leur homologue inférieur à 0°, deviennent, au contraire, plus solubles à une température élevée.

G. ANDRÉ.

Sur les trois dinitrobenzènes; C. A. LOBRY de BRUYN et A. FÉGER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 9). — Les auteurs ont montré antérieurement que l'ortho et le p.-dinitrobenzène, traités par le métylate de sodium, fournissent les nitrométhoxybenzènes correspondants, le dérivé para réagissant avec plus de facilité que le dérivé ortho



Quant au métadinitrobenzène, il ne fournit pas cette réaction. Au point de vue de l'activité chimique, on voit donc que le dérivé ortho est intermédiaire entre les dérivés méta et para, alors que, après Menshutkin, cette place appartiendrait seulement aux premiers des séries méta et para.

E. E. BLAISE.

Nouvelles recherches sur les chaleurs de formation et de combustion de divers composés azotés et autres; BERTHELOT
G. ANDRÉ (*C. R.*, t. 128, p. 957; 17.4.99). Cette étude comprend la détermination des chaleurs de formation et de combustion d'un certain nombre de principes appartenant à l'économie animale et aux corps azotés congénères.

Cholestérine $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}$. — Chal. de comb. à vol. constant 3836^{Cal},4; à pression constante = 3813^{Cal}; chaleur de formation par les éléments = 127^{Cal},9.

Nitrile glycolique $\text{C}^3\text{H}^3\text{AzO}$. — L'étude thermique de ce nitrile et

celle du suivant sont intéressantes, car le dédoublement des aminoides conduit à des nitriles congénères de ceux-là; de plus l'hydratation des nitriles connus développe des quantités de chaleur considérables pouvant jouer un rôle important dans les processus chimiques locaux qui répondent aux phénomènes accomplis au sein de l'organisme animal. La chaleur de combustion à vol. constant du nitrile glycolique = $257^{\text{Cal}},1$; à pression constante = 257^{Cal} ; chaleur de formation par les éléments = $36^{\text{Cal}},1$; corps dissous = 36^{Cal} ; chaleur de dissolution à 9° = $-0^{\text{Cal}},11$.

Nitrile lactique $\text{C}^3\text{H}^5\text{AzO}$. — Chal. de combustion à vol. constant = $421^{\text{Cal}},15$; à pression constante = $421^{\text{Cal}},3$; chaleur de formation = $35^{\text{Cal}},1$; corps dissous = 36^{Cal} . Chal. de dissol. = $+0^{\text{Cal}},86$.

Xanthine $\text{C}^5\text{H}^4\text{Az}^4\text{O}^2$. — Chal. de comb. à vol. constant = 510^{Cal} ; à pression constante = $512^{\text{Cal}},8$; chal. de formation = $96^{\text{Cal}},7$. La chal. de formation de la théobromine (diméthylxanthine) est de $90^{\text{Cal}},1$, celle de la caféine (triméthylxanthine) est de $80^{\text{Cal}},3$. On observe ici cette relation singulière que la chaleur de formation diminue à mesure que le nombre des substitutions méthylées augmente.

Para-phénylènediamine $\text{C}^6\text{H}^8\text{Az}^2$. — Chal. de combustion à vol. constant = $843^{\text{Cal}},3$; à pression constante = $843^{\text{Cal}},9$; chaleur de formation = $-2^{\text{Cal}},1$.

Nicotine $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^2$. — Chal. de comb. à vol. constant = $1426^{\text{Cal}},9$; à pression constante = 1428^{Cal} ; chal. de formation = $-1^{\text{Cal}},9$ (liquide), $+5^{\text{Cal}},15$ (dissous).

Pyrrol $\text{C}^4\text{H}^5\text{Az}$. — Chal. de comb. à vol. constant = $567^{\text{Cal}},6$; à pression constante = $568^{\text{Cal}},1$; chal. de formation = $-18^{\text{Cal}},1$ (liquide).

Carbazol $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{Az}$. — Chal. de comb. à vol. constant = $1474^{\text{Cal}},8$; à pression constante = 1477^{Cal} ; chal. de formation = $-34^{\text{Cal}},9$.

Indol $\text{C}^8\text{H}^7\text{Az}$. — Chal. de comb. à vol. constant = $1021^{\text{Cal}},8$; à pression constante = $1022^{\text{Cal}},5$; chal. de formation = $-26^{\text{Cal}},5$; cette chaleur de formation est à peu près la même que celle du nitrile phénylacétique, son isomère ($-27^{\text{Cal}},9$).

Scatol (β -méthylindol) $\text{C}^9\text{H}^9\text{Az}$. — Chal. de comb. à vol. constant = $1169^{\text{Cal}},7$; à pression constante = $1170^{\text{Cal}},7$; chaleur de formation = $-11^{\text{Cal}},5$.

α -méthylindol $\text{C}^9\text{H}^9\text{Az}$. — Chal. de comb. à vol. constant = $1167^{\text{Cal}},9$; à pression constante = $1168^{\text{Cal}},9$; chal. de formation = $-9^{\text{Cal}},7$. Les deux isomères ont une chaleur de formation très voisine, comme les aldéhydes propylique et isopropylique, d'où ils dérivent.

Indol C^8H^7AzO . — Chal. de comb. à vol. constant = $950^{Cal},45$; pression constante = $950^{Cal},8$; chal. de formation = $45^{Cal},1$.
on compare entre eux les dérivés oxydés de l'indol :

C^8H^7Az : chal. de formation ...	= $-26,5^{Cal}$	} + $71,6^{Cal}$ pour O fixé.
dol C^8H^7AzO : chal. de form....	= $+45,1$	
indol $C^8H^7AzO^2$: chal. de form..	= $+80,2$	

Il voit que la fixation de l'oxygène donne lieu, comme cela se le plus souvent dans les combinaisons en proportions multiples, à une décroissance dans la chaleur dégagée. Le premier est l'un des plus forts qui répondent à une oxydation en chimie organique, sans changement d'état physique du composé, telle que la transformation d'un aldéhyde en acide.

G. ANDRÉ.

Morphine et ses sels ; Emile LEROY (*C. R.*, t. 128, p. 1107; 19). — L'auteur a entrepris l'étude thermochimique de la morphine et de ses sels. 1 mol. de morphine hydratée (=303) dégage à combustion $2145^{Cal},2$ à volume constant, et $2146^{Cal},7$ à pression constante. — *Chaleur d'hydratation* : morphine + $H^2O_{liq.} = +3^{Cal},66$; sol. = $+2^{Cal},10$. — *Chal. de formation* : $C^{17} + H^{19} + Az + O^3 + H^2O$ dégage $+111^{Cal},9$. — *Chaleurs de neutralisation* obtenues en variant la morphine dans 1 équiv. d'acide, dilué dans 10 litres à vers 12° .

	Morphine hydratée.	Anhydre.
HCl	+ $3,52^{Cal}$	+ $7,18^{Cal}$
SO^4H^2	+ $1,85$	+ $8,51$
AzO^3H	+ $3,39$	+ $7,05$
$C^2H^4O^2$	+ $2,70$	+ $6,36$
$C^2H^2O^4$	+ $3,66$	+ $7,32$

La fixation d'un excès d'acide produit un phénomène thermique appréciable, indice d'une faible dissociation des sels dissous. —

Chaleur de dissolution des sels de morphine.

$C^{17}H^{19}AzO^3.HCl.3H^2O + eau$	= $-9,47^{Cal}$
$C^{17}H^{19}AzO^3.SO^4H^2.5H^2O + eau$	= $-9,74$
$C^{17}H^{19}AzO^3.C^2H^2O^4.4H^2O + eau$	= $-9,87$

Action des alcalis.

1 mol. $C^{17}H^{19}AzO^3 + KOH$ dégage	+ $4,79^{Cal}$
---	----------------

La combinaison est légèrement dissociée en solution. La morphine

se comporte comme un phénol monoatomique. — Si on étudie au point de vue thermique la précipitation de la morphine par KOH ou AzH^3 , on est amené à conclure que la morphine précipitée par KOH ou AzH^3 est identique à la morphine cristallisée à l'état d'hydrate : la morphine mise en liberté par l'alcali se transforme progressivement et, finalement, elle se trouve à l'état d'hydrate cristallisé.

G. ANDRÉ.

Sur les dextrines de saccharification ; P. PETIT (*C. R.*, t. 128, p. 1176 ; 8.5.99). — L'auteur fait voir que, dans la saccharification de l'amidon par l'amylase à 70°, il se forme une dextrine définie ($C^6H^{10}O_5$)³, dont le pouvoir réducteur est de 18 0/0 en maltose et laquelle fournit un composé barytique défini. Cette méthode, appliquée à divers moûts, fournit des composés barytiques répondant à des dextrines de poids moléculaires différents ($C^6H^{10}O_5$)³, ($C^6H^{10}O_5$)⁴, ($C^6H^{10}O_5$)⁵.

Or, l'amylase du malt n'est pas la seule diastase capable de saccharifier partiellement les dextrines ; le pouvoir réducteur en maltose s'élève quand on ensemence une solution de dextrine ($C^6H^{10}O_5$)³ avec du *Penicilium glaucum* ou de l'*Aspergillus niger*. Il en est de même avec le liquide obtenu au moyen de la levure et par simple exosmose, sans déchirure des cellules. Ce dernier fait permet d'expliquer les phénomènes de fermentation secondaire des bières.

G. ANDRÉ.

Recherches sur la séparation de traces de brome existant dans les chlorures ; H. BAUBIGNY (*C. R.*, t. 128, p. 1160 ; 8.5.99). — En présence d'un excès de chlorures et à 100°, la séparation du chlore et du brome n'est possible que si la richesse de la solution en chlorure ne dépasse pas une certaine quantité déterminée : au delà de cette limite, il y aura mise en liberté de chlore, et cela d'autant plus, qu'il y aura une proportion plus forte de chlorure pour un même volume de liqueur (voir *C. R.*, t. 125, p. 527 et 607). Mais l'action des agents oxydants sur les chlorures diminue d'intensité si on abaisse la température. L'auteur examine donc ce qui se passe à froid dans un milieu très riche en sel marin et en sulfate de cuivre. En traitant, en effet, à froid un poids notable de chlorure, mis en solution saturée ou presque et très riche en $CuSO_4$, par $KMnO_4$ (1/10^e du poids du chlorure environ), on retirera la totalité du brome contenue dans le chlorure sous forme de bromure, mais simultanément il y aura mise en liberté d'un peu de chlore. Or, le résultat ne sera pas faussé pour cela, car on reprendra le

guide alcalin du condensateur dans lequel se trouvent le chlore et le brome, on traitera de nouveau à 100° ce liquide qui ne renferme que des traces de chlore, en faisant usage de la méthode générale (*C. R.*, t. 128, p. 53). G. ANDRÉ.

Sur le fluor supposé contenu dans certaines eaux minérales; PARMENTIER (*C. R.*, t. 128, p. 1100; 1.5.99). — L'auteur montre que les taches produites sur le verre par les eaux du Montmore et de Saint-Honoré-les-Bains ne consistent qu'en un dépôt de silice mélangée de CO^3Ca très adhérent. G. ANDRÉ.

Sur les vins obtenus par le chauffage préalable de la vendange; G. ROSENSTIEHL (*C. R.*, t. 128, p. 1050; 24.4.99). — L'étude que l'auteur a faite antérieurement de l'action ménagée de la chaleur sur le raisin écrasé (*C. R.*, t. 124, p. 566) lui a permis de constater : 1° la solubilité de la totalité de la matière colorante rouge du raisin dans son propre jus avant toute fermentation; 2° la stérilisation de ces moûts; 3° leur transformation en vins de qualité supérieure aux vins témoins. Ces observations ont été étendues par l'auteur en opérant sur de plus grandes masses. C'est ainsi qu'il a remarqué que, pendant le chauffage, les parties solides du raisin perdent leur élasticité, et la proportion de jus extrait de la vendange est plus grande que celle extraite comparativement de la vendange fermentée. Le jus extrait par la presse est plus riche en couleur; le vin qui en résulte par fermentation est plus coloré et possède plus de corps que celui obtenu avec le jus de goutte. La stérilité des moûts obtenus par chauffage a permis d'étudier par comparaison l'action de diverses levures sur ces mêmes jus de raisin. Tous les vins d'expérience sont plus riches en alcool que les vins témoins; les levures cultivées donnent des résultats un peu meilleurs que les levures brutes des grands crus. Les dégustateurs n'ont pas signalé de différence entre les vins provenant d'un même moût et de levures différentes. Enfin, le chauffage préalable de la vendange foulée écarte les aléa provenant de la maladie.

G. ANDRÉ.

Sur la coloration bleue des eaux; W. SPRING (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 1). — La coloration bleue de l'eau est une propriété de ce liquide et n'est pas due à la réflexion élective des radiations bleues par les particules qu'elle tient en suspension. Les particules interviennent seulement pour modifier cette coloration ou pour l'annuler, suivant leur nature. E. E. BLAISE.

Sur le sucre réducteur et inversible des tiges de maïs; C. ISTRATI et G. GETTINGER (*C. R.*, t. 128, p. 1040; 24.4.99). — A mesure que la tige augmente de volume, son poids diminue, car la plante assimile en quantité moindre la matière solide qui constitue sa fibre, qu'elle ne perd de l'eau : c'est pour cela que le poids du jus, pour 100 parties, diminue avec l'âge, alors que les densités augmentent. La quantité de sucre réducteur est toujours plus grande après inversion; le sucre inversible est au moins deux fois plus abondant que le sucre directement réducteur, il augmente avec l'âge de la plante jusqu'à devenir quatre fois plus grand. G. ANDRÉ.

Sur le sucre réducteur et inversible des tiges de maïs, après enlèvement de l'épi lors de sa formation; C. ISTRATI et G. GETTINGER (*C. R.*, t. 128, p. 1115; 1.5.99). — Dans les plantes sans épis étudiées par les auteurs, le poids de la tige, la densité du jus, la teneur en matière sèche, la teneur en matière réductrice ou inversible, augmentent toujours, sauf dans cinq variétés (sur quinze) dans lesquelles la quantité de sucre inversible diminue. Pour quatre d'entre elles la culture sera particulièrement avantageuse, car, non seulement leur tige contient une plus grande quantité de sucre inversible, mais ces tiges si riches proviennent de plantes ayant déjà fourni leur récolte en grains. G. ANDRÉ.

Sur l'absorption de l'iode par la peau et sa localisation dans certains organes; F. GALLARD (*C. R.*, t. 128, p. 1117; 1.5.99). — L'auteur opère avec des solutions de NaI d'une concentration de 1 à 5 0/0. A l'aide d'un dispositif spécial, il met en contact avec de semblables solutions la région épigastrique de lapins. Il conclut de ses recherches que : la peau saine se laisse pénétrer par des iodures en solution et que l'iode qui passe ainsi dans l'organisme peut être retrouvé et dosé dans les urines et les viscères. L'alimentation joue un rôle important dans l'élimination du métal-
loïde : le remplacement du régime végétal ordinaire par un régime sec et amylacé produit une élévation considérable du pourcentage de l'iode. L'iode paraît s'emmagasiner de préférence dans certains organes, tels que le cerveau. G. ANDRÉ.

RAPPORT

DE LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de :

MM. HERRAN, LE BEL ET MAQUENNE

MESSIEURS,

La dette flottante a diminué d'environ 8,000 francs.

Cette amélioration est due : d'un côté à une augmentation de 1,900 francs environ sur les cotisations perçues; de l'autre à la diminution des feuilles supplémentaires. Les effets du nouveau contrat conclu avec M. Masson, ne se produiront que pendant l'exercice suivant; ils ne peuvent qu'amener de nouvelles économies et l'extinction de la dette flottante à la fin de 1899 peut être considérée comme certaine.

Cette situation essentiellement favorable est due aux efforts du conseil de la Société, au zèle des collaborateurs gratuits et aussi au désintéressement de notre Trésorier. Je propose de voter aux uns et aux autres des remerciements au nom de la Société chimique tout entière.

J.-A. LE BEL.

COMPTES DE L'EXERCICE 1898

Recettes ordinaires.

Cotisations perçues en 1898.....	22 54 ^{fr.} 2
Arrérage de rentes sur l'État.....	1 680

Intérêts des obligations de chemins de fer :

Obligations du Lyon.....	5 097 60	} 8 299
— de l'Est.....	2 030 40	
— d'Orléans.....	1 171 20	

Compte Masson :

Part contributive de M. M. Masson pour le secrétariat.....	1 200	} 4 823
Droits sur 395 abonnements à 9 fr.....	3 555	
Droit sur les annonces.....	68	
Vente des tables 7 exempl. 1 ^{re} s. à 20/15..	105	} 441
Vente des tables 14 exempl. 2 ^e s. à 30/24..	336	

Recettes extraordinaires.

Don de M. Herran.....	500	} 1 287
Versement de M. Tanret (<i>avis aux auteurs</i>)..	287 70	
Don de M. Tanret pour un second prix Nicolas Leblanc.....	500	
Souscriptions perpétuelles.....		20

TOTAL des recettes..... 39 27

Dépenses ordinaires.

Honoraires du secrétaire général.....	4 500	} 5 80
Appointements de l'agent.....	1 000	
— du bibliothécaire.....	300	
Paiement du prix Nicolas Leblanc à M. Hébert (porté au budget de 1897, 250 fr.).....		25
Loyer de la salle des séances.....		60

A reporter..... 6 65

		fr.	c.
<i>Report</i>	6 650	»	
le la grande salle de la Société d'encouragem ^t .	140	»	
ion au concierge.....	5	»	
ion annuelle de l'agent.....	100	»	} 150 »
annuelle au concierge.....	40	»	
annuelle au facteur.....	10	»	
es.....	200	»	
<i>sements d'affranchissements et frais divers :</i>			
al.....	200	»	} 1 048 01
doz.....	848	01	
pour quittances.....			14 50
poste.....			12 »
veloppes (omnibus).....			2 05
<i>à M. Schneider :</i>			
ction de la table du <i>Bulletin</i>	1 012	50	
pour la rédaction de la table décennale.....	500	»	
<i>ires :</i>			
.....	45	»	} 273 55
.....	148	50	
.....	52	»	
on ouvrière.....	4	05	
e livre.....	24	»	
<i>pte Masson :</i>			
plaires à 14 fr.....	7 700	»	} 10 626 »
— à 12 fr.....	300	»	
— à 10 fr.....	250	»	
de 1897 = 297 à 8 fr.....	2 376	»	
es pour travaux français, étrangers, table			
et rapport du Trésorier, notices. Il y a donc			
facturer 41 feuilles supplémentaires à 100 fr.	4 100	»	
istribution aux membres étrangers.....	534	40	
n des procès-verbaux (forfait)...	250	»	} 750 »
part (forfait).....	500	»	
du 1 ^{er} semestre.....	2 192	95	} 4 015 75
du 2 ^e semestre...	1 822	80	
s portraits de MM. Schutzenberger et Girard.	234	»	
voiture et encartage du prospectus Kékulé			
n° 4.....	31	25	
<i>A reporter</i>	30 299	01	

	fr.	c.
<i>Report</i>	30	299 01
3,000 avis du Trésorier pour les quittances.....	21	.
Abonnements pour le compte du <i>Bulletin</i> . 903 20	}	403 20
A déduire : somme due par M. M. Masson et C ^{ie} 500 .		

Dépenses extraordinaires.

Païement du second prix Leblanc.....	500	.
Payé à M. Masson (<i>avis aux auteurs</i>).....	287	70
TOTAL des dépenses	31	510 91
Excédent de recettes en 1898.....	7	762 37
SOMME ÉGALE	39	273 30

Dette flottante en 1897.....	17	092 29
Amortissement en 1898... ..	7	762 39
Dette flottante en 1898	9	329 90

Jetons de présence.

Jetons en caisse au 1 ^{er} janvier 1898.....	555	
Jetons reçus en paiement dans l'année.....	1195	
TOTAL	1748	
Jetons distribués en 1898.....	1126	
Jetons en caisse au 31 décembre 1898.....	622	
TOTAL	1748	

Compte des tables chez l'éditeur.

	1 ^{re} série.	2 ^e série.
Il restait au 1 ^{er} janvier 1898.....	352	874
Gratis pour la bibliothèque.....	1	1
Il en a été vendu.....	7	11
RESTE	344	859

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 JUIN 1899.

Présidence de M. HANRIOT, président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. E. ROCHAT, ingénieur, 2, rue du Marché-Saint-Honoré.

Est proposé pour être membre non résident :

M. GAGNIÈRES, 6, rue Ballainvilliers, à Clermont-Ferrand, présenté
MM. TROOST et PARMENTIER.

M. HAMONET a déposé un pli cacheté à la date du 23 juin.

M. BLANC fait hommage à la Société de sa thèse : *Étude de l'acide isolauronolique, constitution de l'acide camphorique, du camphre et de ses dérivés.*

M. JOB fait hommage à la Société de sa thèse intitulée : *Recherches sur l'oxydation et liqueur alcaline des sels de cobalt et de nickel.*

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Nouveautés chimiques pour 1899, de M. C. Poulenc ;

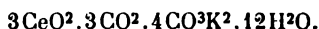
Pratique du maltage, par Lucien Lévy ;

Revue générale de chimie pure et appliquée ;

Traité élémentaire de mécanique chimique, fondée sur la thermodynamique, de M. Duhem (4^e volume : *les Mélanges doubles, statique, chimique générale des systèmes hétérogènes*) ;
Vorlesungen uber theoretische und physiologische chemie, de H. van't Hoff ;

Atti del reale istituto d'incoraggiamento di Napoli.

M. JOB communique les résultats qu'il a obtenus en étudiant les solutions des sels de cérium dans le carbonate de potassium. Il a séparé un carbonate double de potassium et de peroxyde de cérium dont la formule analytique est :



M. MOISSAN, après avoir rappelé les expériences de M. Dewar sur ce sujet, présente une note de M. Doremus sur la combustion du diamant, chauffé au préalable, dans l'oxygène et dans le protoxyde d'azote liquides.

M. AUGER a obtenu avec les acides bromopropionique, bromobutyrique, bromo-isovalérique et bromoheptylique les nitroéthanes correspondants. Il a constaté que lorsque, dans l'acide bromé, le brome est relié à un carbone tertiaire, il se forme un pseudonitrol; ainsi, l'acide isobutyrique bromé et l'acide valérique actif bromé ont fourni les deux pseudonitrols correspondants.

M. MARQUIS étudie le benzoylfurfurane, qu'il a préparé par l'action du chlorure de pyromucyle sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium.

Liquide, Eb. 135° sous 43 mm., $d = 1,183$ à 19° .

L'oxime fond à 137° . — La réduction de cette oxime donne une base liquide, Eb. $144-145^\circ$ sous 17 mm.

L'action de l'anhydride acétique sur l'oxime donne deux dérivés acétylés, f. à $67-69$ et 109° .

L'étude de ces différents corps est continuée.

M. POURRET a étudié la cryoscopie des beurres et des margarines; il a trouvé un poids moléculaire à peu près constant, qui est pour les beurres de 640 et pour les margarines de 840. L'auteur pense qu'en présence d'une telle différence, la cryoscopie peut donner des indications précieuses sur la nature d'un beurre.

M. LABBÉ a repris les expériences faites par M. Tiemann sur les précipitations comparées, en solution bisulfite, des deux aldéhydes citral et citronnellal, par une liqueur barytique. — La quantité de citral précipité est, après 2 minutes, de 18 0 0 environ du poids total. — Au bout du même temps 85-86 0/0 du citronnellal sont précipités.

Les quantités de citral précipitées, d'après M. Tiemann, lorsque sa solution sulfite provient d'une extraction directe de l'essence de lemon-grass, sont, du reste, du même ordre de grandeur que

elles qui avaient été indiquées par M. Labbé. Dans ce dernier cas, le citral régénéré du précipité bisulfite barytique, ne fournit pas un acide citryl- β -naphthocinchoninique à point de fusion net.

M. LABBÉ, à propos du récent mémoire de M. Tiemann (*Ber.*, .. 32, p. 825), dit qu'il a aussi observé la présence dans le citronnellal commercial, d'un alcool cyclique secondaire. Poursuivant ses recherches sur l'origine de cet alcool, il ne l'a pas isolé des essences naturelles fraîches. Mais en prenant du citronnellal pur, bouillant à 112°,5-114°,5 sous 24 mm., il a constaté qu'il se transformait, sous l'influence du temps, et en proportion très notable, en un dérivé alcoolique bouillant à 205-207° sous la pression ordinaire. L'oxydation de ce produit par le mélange chromique fournit une cétone dont la semi-carbazone fond à 171-172°. L'alcool secondaire qui se forme dans ces conditions est donc de l'isopulégol.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

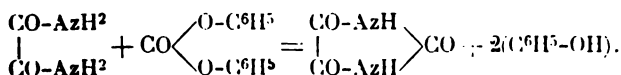
SÉANCE DU 26 MAI 1899.

Présidence de M. CAUSSE.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. Albert MOREL communique le résultat de ses recherches sur les réactions du chlorocarbonate de phényle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{O-C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ qui paraîtront prochainement dans le *Bulletin*.

M. CAZENEUVE a fait la synthèse de l'acide parabanique (oxalylurée) en faisant réagir une partie d'oxamide sur cinq parties de carbonate de phényle.



Les réactifs sont chauffés une demi-heure à la température de 150° à 160°, la masse se liquéfie. On laisse refroidir et on fait bouillir avec l'eau. On purifie par cristallisation dans l'eau et dans l'alcool.

Si, au lieu de faire bouillir avec l'eau, on fait bouillir avec du carbonate de chaux, on obtient l'oxalurate de chaux.

M. Cazeneuve se propose de préparer des homologues supérieurs de l'acide parabanique.

M. SISLEY communique à la Société une modification qu'il a apportée au procédé de dosage de l'azote par la méthode de Kjeldhal.

Il a utilisé le procédé Gunning allié au procédé au sulfate de cuivre. Cette méthode, étudiée comparativement aux différentes méthodes les plus usitées donne des nombres très exacts et permet de brûler en un temps beaucoup plus court des quantités considérables de matières organiques.

Ce procédé convient spécialement pour le dosage de l'azote dans les corps peu homogènes, tels que la soie, la corne, le cuir, etc.

On peut opérer sur 1 à 2 gr. de matière. Chauffer avec 20 cc. d'acide sulfurique pur, 10 gr. de sulfate de potasse cristallisé et 2 gr. de sulfate de cuivre anhydre.

La complète destruction de la matière organique est obtenue en 20 à 30 minutes. La fin de l'opération est indiquée par la teinte bleu pur du liquide.

M. Sisley attribue la rapidité de la combustion à la solubilité du sulfate de cuivre dans le bisulfate de potasse. On peut, en effet, dissoudre près de 2 gr. de sulfate de cuivre anhydre dans les proportions indiquées alors que ce sel est presque insoluble dans l'acide sulfurique concentré.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 9 JUIN 1899.

Présidence de M. CAUSSE.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. PORCHER fait une conférence sur la *fabrication industrielle de l'alcool de grains par l'Amylomyces Rouxii.*

M. FREHSE a étudié l'analyse des limonades gazeuses.

Après avoir signalé un travail de M. Blarez sur l'analyse des limonades gazeuses vendues à Bordeaux, M. Frehse donne les résultats des analyses faites sur les limonades vendues à Lyon pendant l'été 1898 par 31 fabricants de la ville.

1° Toutes ces limonades étaient exclusivement acidulées par l'acide tartrique, de 0^{sr},36 à 2^{sr},40 par litre.

2° 27 de ces limonades étaient exclusivement édulcorées par de la saccharose, en moyenne 80 gr. par litre.

Une de ces limonades était édulcorée par 100 gr. de sucre et contenait en outre 0^{sr},03 de saccharine.

3 de ces limonades (dont 2 du même fabricant) contenaient de 20 gr. de saccharose avec 0,23, 0,15 et 0,08 de saccharine; et enfin était édulcorée avec 60 gr. de glucose et 0,02 de saccharine.

Les limonades saccharinées peuvent se reconnaître :

1° A un arrière-goût plus persistant, et plutôt désagréable, que celui de la limonade au sucre pur.

2° A une opalescence occasionnée par la précipitation de la saccharine dans le milieu acide de la limonade.

La densité et la déviation saccharimétrique après interversion indiquent très rapidement cette fraude.

La saccharine est facilement extraite par l'éther après acidification par l'acide chlorhydrique.

Un autre corps que l'on trouve quelquefois dans les limonades est la saponine, qui fournit une mousse persistante recherchée par le consommateur. La saponine se reconnaît facilement, car, après départ de l'acide carbonique, une simple secousse à la bouteille produit une mousse persistante, ce qui n'a pas lieu avec les limonades ordinaires. Quant à l'analyse chimique, elle est rendue très facile par les différences de propriétés des saponines du commerce par la présence du sucre et de l'acide tartrique. Tous les procédés sont mis en défaut, le seul qui donne un résultat relatif consiste à évaporer la limonade après saturation de l'acide, à prendre la masse pâteuse par l'éther acétique, celui-ci est filtré et l'opération répétée au besoin laisse un résidu qui donne : avec l'acide sulfurique concentré, la belle coloration rouge violet ; par ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu, un précipité de saponine avec, en général, production d'une odeur spéciale aromatique.

M. Morel dit qu'au sujet de la nocuité ou de l'innocuité de la saccharine, des expériences se poursuivent sur des chiens, expé-

riences tendant à démontrer que ce corps n'a, même à haute dose, aucune action nocive.

M. Frehse répond, qu'étant donnée la grande activité de l'estomac chez le chien, il lui paraît difficile d'étendre à l'homme les résultats obtenus, car même en admettant sa non-toxicité, on reconnaît à la saccharine des propriétés légèrement antiseptiques qui peuvent, surtout chez les estomacs faibles, être suffisantes pour entraver la digestion.

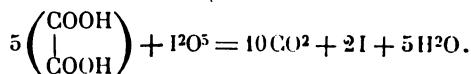
M. GALIMARD a étudié le dosage de quelques acides organiques au moyen de l'acide iodique.

L'acide iodique oxyde d'une façon différente les acides formique, oxalique, malonique, succinique, tartrique.

L'acide formique est attaqué à froid par l'acide iodique seul; l'acide oxalique nécessite l'emploi de solutions concentrées d'acide iodique et pour les acides homologues supérieurs, malonique, succinique et tartrique, il faut des quantités variables d'acide sulfurique. Il semble qu'à mesure que l'on s'élève dans la série, l'attaque par l'acide iodique devient plus difficile.

A l'appui de ce fait, il donne des exemples ayant trait aux acides oxalique, succinique, tartrique. L'iode mis en liberté est recueilli dans une solution d'iodure de potassium à 1/5^e et titrée au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude.

L'acide oxalique, par exemple, donne lieu à la réaction suivante :



Avec l'acide succinique, la mise en liberté de l'iode n'a lieu qu'en présence de l'acide sulfurique et suivant les quantités ajoutées, l'oxydation est plus ou moins profonde. Il en est de même pour l'acide tartrique.

Société chimique de Paris. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 21 AVRIL 1899.

Présidence de M. CAUSSE.

M. H. VITTENET a généralisé son procédé de préparation des carbimides aromatiques consistant à faire bouillir les amines sub-

uées en solution dans le benzène, en présence d'un excès de OCI^2 en solution dans le toluène, en l'appliquant aux trois chlorilines, à la para-iodaniline, à la para-anisidine, aux nitroxylidines aux naphthylamines.

Tous ces corps s'obtiennent de la même façon, avec une grande cilité et avec de très bons rendements.

M. Vittenet a préparé également les carbamates éthyliques rrespondant à ces carbimides, en mélangeant celles-ci, molécule molécule, avec de l'alcool éthylique absolu. La réaction est instantanée et se réalise avec dégagement de chaleur.

Les chloro-, les para-iodo- et paraméthoxyphénylcarbimides nt peu stables. Elles se transforment rapidement en carbamides rrespondantes, sous l'influence des agents les plus faibles. Une ace d'humidité, la chaleur prolongée, surtout en présence d'un ssolvant, les décomposent avec une extrême facilité.

Les nitrophényl- et surtout les nitrolylcarbimides, notamment nitro-6-méthyl-4-phénylcarbimide, présentent, au contraire, ne assez grande stabilité. Elles se conservent assez bien, àabri de l'humidité. De plus, elles donnent, avec les alcools, des réthanes solides et très bien cristallisées. M. Vittenet croit que ette propriété pourrait fournir un moyen de caractérisation des ifférents alcools, par l'examen des constantes physiques des réthanes nitrées aromatiques qu'ils sont ainsi susceptibles d'en-ender.

M. Vittenet communique ensuite les résultats qu'il a obtenus en ollaboration avec M. Offret, au sujet de la préparation et de la ifférenciation des trois formes cristallines distinctes de la méta-initrodiphénylcarbamide symétrique.

Ces trois corps α , β et γ appartiennent au système monoclinique, ais ils dérivent de trois formes monocliniques différentes. Le aractère distinctif de ces trois corps que l'analyse chimique a lentifiés entre eux, et qui se transforment indéfiniment l'un dans autre, est basé, en grande partie, sur l'étude approfondie de leurs ropriétés optiques qui ont été très nettement déterminées et qui rouvent, d'une manière irréfutable, l'existence de trois isomères hysiques.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 156. — Sur la décomposition de l'oxyde de carbone en présence des oxydes métalliques; par M. O. BOUDOARD.

J'ai indiqué précédemment les résultats auxquels j'étais arrivé en étudiant la décomposition de l'oxyde de carbone en présence d'oxydes métalliques aux températures de 445° et de 650° (1); j'ai continué ces recherches à 800°.

J'ai dû modifier le dispositif expérimental employé dans les expériences antérieures et remplacer le verre par la porcelaine.

Je me suis servi d'un tube en porcelaine vernissée extérieurement et intérieurement, de 400 mm. de longueur, 30 mm. de diamètre extérieur et 24 mm. de diamètre intérieur; ce tube continué par un autre tube capillaire, également en porcelaine, 200 mm. de longueur, 9 mm. de diamètre extérieur et 1 mm. de diamètre intérieur. L'extrémité de ce tube capillaire est reliée à l'aide d'un joint au mastic Golaz, à un robinet à trois voies permettant de le mettre en communication, soit avec la pompe à mercure soit avec l'extérieur.

La partie large du tube est remplie sur une longueur de 100 mm environ avec de la ponce cobaltée, nickelée ou ferrée, ayant subi l'action de l'oxyde de carbone à la température de 445°, recouverte de carbone provenant de la décomposition de l'oxyde de carbone. On achève de garnir l'intérieur avec des morceaux de porcelaine, et l'on ferme avec une garniture métallique mastiquée au Golaz, cette garniture étant munie d'un robinet. C'est de ce côté que l'on fait arriver le gaz destiné à être mis en expérience.

L'appareil ainsi monté est installé dans un four Mermet, de façon que la partie du tube contenant la ponce soit exposée directement à l'action de la chaleur; la température est repérée au moyen d'un couple thermoélectrique de M. H. Le Chatelier. On remplit d'oxyde de carbone, on ferme les deux robinets et on laisse chauffer pendant des temps plus ou moins longs. On extrait ensuite le gaz avec la pompe à mercure, l'appareil étant encore chaud; le dispositif capillaire décrit plus haut favorise le refroidissement immédiat.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 21, p. 269 et 463.

du mélange gazeux; de plus, l'analyse faite correspond exactement à l'état du mélange tel qu'il existe, car, au moment de l'extraction, on supprime instantanément tout contact entre les gaz et le carbone.

Les résultats numériques obtenus sont les suivants :

TEMPS.	OXYDE DE COBALT.		OXYDE DE NICKEL.		OXYDE DE FER.	
	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.
8 minutes	4.4	95.6	3.0	97.0	3.2	96.8
30 —	5.5	94.5	4.8	95.2	»	»
45 —	5.6	94.4	»	»	»	»
2 h. 15 m.	7.0	93.0	6.3	93.7	»	»
4 heures	6.5	93.5	6.7	93.3	»	»

La réaction de décomposition de l'oxyde de carbone est donc fonction du temps; la quantité d'acide carbonique formé croît d'une façon régulière; mais comme à 650°, la décomposition de l'oxyde de carbone est limitée; les expériences montrent que la réaction s'arrête lorsque le mélange gazeux contient 7 0/0 de CO² et 93 de CO.

Remarquons, de plus, que la vitesse de réaction est plus grande à 800° qu'à 650°; tandis qu'à 650°, il fallait chauffer pendant six heures pour atteindre la limite, il suffit de chauffer pendant deux heures à 800°.

(Travail fait au Collège de France, laboratoire de M. H. Le Châtelier.)

N° 157. — Sur la décomposition de l'acide carbonique en présence du charbon; par M. O. BOUDOARD.

Dans un mémoire antérieur (1), j'ai indiqué les résultats auxquels j'étais arrivé en étudiant la réaction $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ à la température de 650°. J'ai poursuivi ces recherches à des températures supérieures.

1° *Expériences à 800°.* — J'ai employé le même dispositif expérimental que dans les expériences qui ont fait l'objet du mémoire précédent.

La ponce imprégnée d'oxyde métallique est remplacée par des morceaux de charbon de la grosseur d'une noisette. Lorsque l'appareil est rempli de gaz carbonique, on ferme le robinet extérieur,

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 21, p. 465.

l'autre extrémité plongeant dans le mercure. Comme il y a augmentation de la pression par suite de la réaction $2\text{CO}=\text{CO}^2+\text{C}$, les gaz peuvent ainsi s'échapper librement. On laisse chauffer pendant des temps plus ou moins longs, puis l'on extrait les gaz que l'on analyse.

J'ai également fait des essais en présence de charbon provenant de la décomposition de l'oxyde de carbone.

J'ai obtenu les résultats suivants :

TEMPS.	CHARBON DE BOIS.		CHARBON DES CORNUES.		COKE.		CHARBON DE CO.	
	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.
8 minutes ...	17.1	82.9	86.7	13.3	83.6	16.4	13.6	86.4
1 heure	6.1	93.9	65.8	34.2	»	»	»	»
1 h. 30 m....	»	»	»	»	42.6	57.4	8.0	92.0
2 h. 30 m....	»	»	»	»	»	»	7.1	92.9
6 heures.....	6.7	93.3	»	»	11.0	89.0	»	»
7 —	»	»	43.3	56.7	»	»	»	»
9 —	»	»	»	»	12.8	87.2	»	»
9 h. 30 m....	»	»	29.7	90.3	»	»	»	»

Dans une autre série d'expériences, j'ai employé du charbon en morceaux beaucoup plus petits (2 à 5 mm. de côté); les résultats obtenus ont été les suivants :

TEMPS.	CHARBON DE BOIS.		CHARBON DES CORNUES.		COKE.	
	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.	CO ² .	CO.
8 minutes	39.9	60.1	80.1	19.9	79.1	20.3
1 heure	9.9	90.1	41.2	58.8	39.8	60.2
1 h. 30 m.....	10.1	89.9	»	»	»	»
6 heures.....	6.3	93.7	17.2	82.8	15.6	84.4
9 —	»	»	12.7	87.3	»	»

Les résultats sont sensiblement les mêmes avec le charbon de bois et le coke, que l'on opère en présence de gros ou de petits morceaux; avec le charbon des cornues, il y a augmentation de la vitesse de réaction, mais on n'atteint pas encore la limite obtenue avec le charbon de bois et le charbon de CO, du moins après des temps de chauffe n'ayant pas dépassé neuf heures.

L'ensemble de ces résultats numériques montre que, dans les différents cas, l'allure des phénomènes est la même; il n'y a de

différence que dans la vitesse de réaction. La décomposition de l'acide carbonique n'est pas totale. Mais, comme à 650°, la limite à laquelle on arrive à 800° est la même que celle trouvée en étudiant la décomposition de l'oxyde de carbone (93 0/0 de CO et 7 de CO²).

2° *Expériences à 925°*. — Des expériences faites avec le même dispositif qu'à 800° m'ont montré que la quantité d'acide carbonique restant diminuait de plus en plus; les mesures de volumes devenant alors de plus en plus délicates, j'ai substitué la méthode pondérale à la méthode volumétrique.

Pendant des temps variables, j'ai fait passer un courant d'acide carbonique sur du charbon; à la sortie de l'appareil, le mélange gazeux traversait un flacon contenant de l'eau de baryte. Un tube émoulin à eau de baryte indiquait que l'acide carbonique était complètement absorbé. Du poids de carbonate de baryte obtenu, on déduisait la quantité d'acide carbonique formé.

1° 1^{lit}, 250 de gaz CO² pendant 30 minutes.

CO³Ba obtenu : 0^{gr}, 3765.

CO² correspondant : 0^{gr}, 0838; soit 3.3 0/0 (en volume).

2° 3^{lit}, 500 de gaz CO² pendant 1 h. 30 m.

CO³Ba obtenu : 0^{gr}, 1045.

CO² correspondant : 0^{gr}, 3127; soit 4.5 0/0 (en volume).

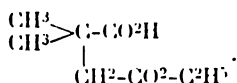
À la température de 925°, il reste donc encore, dans le mélange gazeux résultant de l'action de l'acide carbonique sur le charbon, une proportion de 4 0/0 d'acide carbonique.

(Travail fait au Collège de France, laboratoire de M. H. Le Châtelier.)

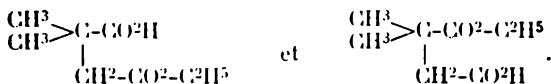
N° 158. — Synthèse de l'acide ββ-diméthyllévulique; par M. E. E. BLAISE.

Cet acide a été obtenu par la méthode que j'ai indiquée dans un précédent mémoire : Action du zinc-méthyle sur le chlorure-éther diméthylsuccinique.

Acide-éther diméthylsuccinique

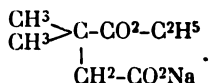


L'acide αα-diméthylsuccinique, étant dissymétrique, peut donner naissance à deux éthers acides

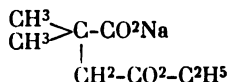


Pour arriver à l'acide $\beta\beta$ -diméthyllévulique qui est, en effet, celui qu'on obtient dans l'oxydation du campholène, il fallait partir du premier de ces éthers acides, le second conduisant à l'acide métonique.

Comme je l'ai déjà indiqué, les deux fonctions acides de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylsuccinique possèdent des énergies notablement différentes. Mais on pouvait se demander si, en traitant l'anhydride de cet acide par l'éthylate de sodium, l'éthérification ou la salification l'emporterait, c'est-à-dire, en d'autres termes, si l'atome de métal se fixerait sur la fonction acide la plus énergique, l'autre fonction étant éthérifiée,



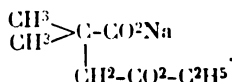
ou si la réaction inverse se produirait, conduisant au sel éther



Pour trancher la question, il fallait se rapporter à un corps biacide dont les fonctions acides (quelle qu'en fût la nature) présentassent des énergies extrêmement différentes. Le corps qui se prêtait le mieux à ces recherches était évidemment l'acide camphorique dont les éthers acides ont été étudiés par M. Friedel. Je m'étais engagé dans cette voie lorsque je m'aperçus que la question avait été déjà étudiée par M. Bruhl (1).

Cet auteur a montré que, lorsqu'on traite l'anhydride camphorique par l'éthylate de sodium, on obtient le sel de l'orthocamphorate acide d'éthyle, identique à celui qui résulte de l'éthérification directe de l'acide. Il s'en suit donc que, lorsqu'on traite par l'éthylate de sodium l'anhydride d'un acide bibasique dissymétrique, l'éthérification l'emporte sur la salification : la fonction la moins énergique est salifiée, tandis que la fonction la plus acide est éthérifiée.

En appliquant cette conclusion à l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylsuccinique, on voit que l'anhydride correspondant, traité par l'éthylate de sodium, doit conduire au sel éther que je cherchais à obtenir :



1) *Ber. d. ch. G.*, t. 26, p. 285.

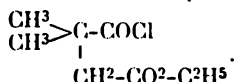
L'expérience a vérifié ces prévisions.

La réaction a été conduite de tous points comme pour l'anhydride succinique; je n'insisterai donc pas à nouveau sur les conditions à réaliser. Je mentionnerai cependant une remarque : tandis que dans le cas de l'anhydride succinique, il se précipite toujours une quantité notable de succinate disodique, dans celui de son dérivé diméthylé, il ne se forme que des traces de sel neutre, fait imputable encore à l'inégale énergie des deux fonctions acides.

Le diméthylsuccinate acide d'éthyle constitue un liquide huileux à saveur très acide. Il est absolument comparable au succinate acide d'éthyle et sujet aux mêmes altérations sous l'influence de la chaleur. Il donne à l'analyse les résultats suivants : substance, 0^{gr},3133; CO₂, 0^{gr},6312; H₂O, 0^{gr},2326 — soit en centièmes, trouvé : C, 54.91; H, 8.23 — calculé pour C⁸H¹⁴O⁴ : C, 55.17; H, 8.04.

Titration. — Substance, 0^{gr},2563; NaOH, 0^{gr},0601 — soit en centièmes, trouvé : Na, 11.92 — calculé pour C⁸H¹³O⁴Na : Na, 11.73.

Chlorure-éther diméthylsuccinique

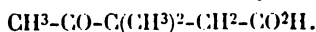


On introduit dans un ballon muni d'un long tube servant de réfrigérant, 30 gr. de l'éther acide précédent et 26 gr. de trichlorure de phosphore, puis on chauffe doucement, au bain-marie, à 60-70° pendant 3/4 d'heure. On laisse alors refroidir et on sépare par simple décantation le chlorure-éther de l'anhydride phosphoreux qui reste attaché aux parois du ballon.

Ce chlorure-éther est un liquide dense, mobile et réfringent, à odeur caractéristique. Son analyse a donné les résultats suivants : substance, 0^{gr},4053; AgCl, 0^{gr},3065 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 18.70 — calculé pour C⁸H¹³O³Cl : Cl, 18.44.

Il est encore plus instable que le chlorure-éther succinique et, distillé, même dans le vide, il fournit une quantité très notable d'anhydride diméthylsuccinique, par perte de chlorure d'éthyle. Ce fait n'est d'ailleurs pas surprenant, car on sait que les acides bibasiques d'une même série s'anhydrosent d'autant plus facilement qu'ils sont plus substitués.

Synthèse de l'acide diméthyllévulique

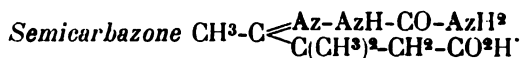


Cette synthèse a été réalisée par action du zinc-méthyle sur le

chlorure-éther précédent. Les conditions à observer sont celles que j'ai déjà indiquées à propos de la synthèse de l'acide lévulique; je n'y insisterai donc pas.

Après avoir décomposé par l'eau le produit de la réaction, on obtient une solution benzénique d'où l'on sépare le carbure par distillation, au bain-marie. Le résidu est alors fractionné dans le vide. On recueille la portion bouillant à 105-110° sous 20 mm., qui, rectifiée à nouveau, bout très exactement à 106-107° sous la même pression. Ce corps constitue l'éther diméthyllévulique; on le saponifie par la potasse aqueuse, on acidifie par l'acide chlorhydrique et on évapore à sec. Le résidu, épuisé à l'éther, cède à ce solvant l'acide diméthyllévulique qu'on purifie par distillation dans le vide.

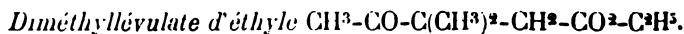
L'acide $\beta\beta$ -diméthyllévulique constitue un liquide incolore, huileux, possédant l'odeur caractéristique des acides de cette série. Il ne se solidifie pas, même à -40° et bout très bien à 151-152° sous 18 mm. Son analyse a donné les résultats suivants : substance, 0^{gr},4232; CO₂, 0^{gr},9099; H₂O, 0,3228 — soit en centièmes, trouvé : C, 58.63; H, 8.17 — calculé pour C⁷H¹²O³ : C, 58.83; H, 8.33.



On dissout 2 gr. d'acide dans 15 gr. d'eau et on y ajoute une solution renfermant 2^{gr},50 de chlorhydrate de semicarbazide, 5 gr. d'acétate de sodium et 15 gr. d'eau. La précipitation commence très rapidement. Au bout de 12 heures, elle est complète; on essore, on lave avec un peu d'eau et on fait cristalliser dans l'alcool absolu bouillant.

Ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 190° avec décomposition; il est très peu soluble dans l'alcool froid, et peu soluble dans le même solvant à l'ébullition. L'analyse a donné les résultats suivants : substance, 0^{gr},3412; CO₂, 0^{gr},5996; H₂O, 0^{gr},2305.

Dosage d'azote. — Substance, 0^{gr},1281; volume d'azote, 23° : température, 11°; pression, 762^{mm} — soit en centièmes, trouvé : C, 47.92; H, 7.50; Az, 21.64 — calculé pour C⁸H¹⁵Az³O³ : C, 47.76; H, 7.46; Az, 20.89.



Cet éther a été obtenu en saturant d'acide chlorhydrique une solution de 5 gr. d'acide diméthyllévulique dans 50 gr. d'alcool absolu. On laisse pendant vingt-quatre heures en repos, puis on

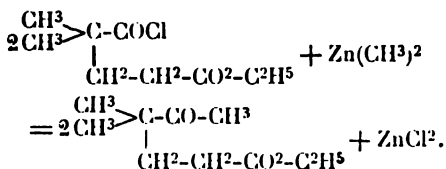
verse sur de la glace, on neutralise par le bicarbonate de potassium et on épuise à l'éther. Le résidu obtenu par évaporation du solvant, après dessiccation sur le sulfate de sodium anhydre, est distillé dans le vide.

Le diméthyllévulate d'éthyle constitue un liquide incolore, à odeur particulière, bouillant à 109-110° sous 22 mm. L'analyse a donné les résultats suivants : substance, 0^{gr},2317; CO₂, 0^{gr},5288; H₂O, 0^{gr},1970 — soit en centièmes, trouvé : C, 62,32; H, 9,44 — calculé pour C⁹H¹⁶O³ : C, 62,79; H, 9,30.

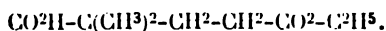
Les constantes des composés qui précèdent sont identiques à celles que possèdent les dérivés correspondants obtenus avec l'acide qui se produit dans l'oxydation du campholène (1). Ces deux acides sont donc identiques.

N° 159. — Synthèse de l'acide $\gamma\gamma$ -diméthylhexanonoïque
CH³-CO-C(CH³)₂-CH²-CH²-CO²H; par M. E. E. BLAISE.

Cet acide a été obtenu par action du zinc-méthyle sur le chlorure éther de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique



Éther acide diméthylglutarique

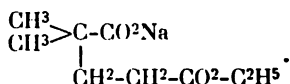


L'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique étant dissymétrique, au même titre que l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylsuccinique, peut, comme celui-ci, fournir deux éthers-acides. Les raisons que j'ai développées à propos du dérivé succinique montrent que le sel de sodium de l'éther-acide qui m'était nécessaire devait être obtenu par action de l'éthylate de sodium sur l'anhydride $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique.

La réaction a été effectuée dans les conditions qui ont été indiquées précédemment. Mais, tandis que, pour les dérivés succiniques, l'éther-acide fournit un sel de sodium très soluble dans l'alcool absolu, il n'en est plus de même pour l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique. La liqueur étant abandonnée à elle-même pendant une

(1) TIEMANN, *Ber. d. ch. G.*, t. 30, p. 591.

ou deux heures se remplit d'aiguilles cristallines qui constituent diméthylglutarate d'éthyle et de sodium



Ce corps est purifié par cristallisation dans l'alcool absolu le
lant d'où il se dépose en beaux prismes, par refroidissement
donné à l'analyse les résultats suivants : substance, 0^{gr},8
SO⁴Na², 0^{gr},4281 — soit en centièmes, trouvé : Na, 10.96 —
culé pour C⁹H¹⁵O⁴Na : Na, 10.95.

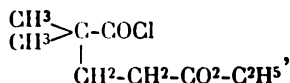
En dissolvant ce sel-éther dans l'eau, acidifiant à l'hélian
par addition d'acide chlorhydrique et épuisant à l'éther, on ol
l'éther-acide correspondant qu'on abandonne pendant vingt-q
heures sur l'acide sulfurique, dans le vide.

Le diméthylglutarate acide d'éthyle constitue un liquide hu
très acide, qui donne à l'analyse les chiffres suivants : subst
0^{gr},3106; CO², 0^{gr},6533; H²O, 0^{gr},2545 — soit en centièmes, tr
C, 57.36; H, 9.10 — calculé pour C⁹H¹⁶O⁴ : C, 57.44; H, 8.5.

J'ai essayé de le distiller dans le vide. Il bout assez
172-177° sous 22 mm. en s'altérant considérablement; il se d
en effet de la vapeur d'eau pendant toute la distillation. Les é
acides de la série glutarique ne sont donc pas plus stables
ceux de la série succinique et subissent les mêmes altérations
l'influence de la chaleur.

Acide diméthylhéxanoïque.

Il n'y a rien de particulier à signaler dans la préparati
chlorure-éther



ni dans l'action de ce composé sur le zinc-méthyle. Ces réa
ont été conduites comme je l'ai indiqué précédemment. Le
rure-éther a donné à l'analyse les résultats suivants : subs
0^{gr},1976; AgCl, 0^{gr},1405 — soit en centièmes, trouvé : Cl,
— calculé pour C⁹H¹⁵O³Cl : Cl, 17.19.

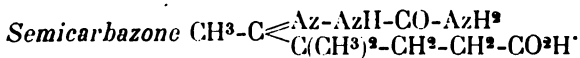
Le produit de condensation du chlorure-éther avec le
méthyle constitue un liquide huileux qu'on distille dans le
Ce produit est beaucoup moins pur que celui qu'on obtien
les dérivés succiniques; aussi, le rendement ne dépasse-t

0/0. On recueille la portion qui bout à 115-130° sous 20 mm. on la saponifie par la potasse aqueuse. En acidifiant la liqueur au moyen de l'acide chlorhydrique, on voit se séparer une couche huileuse qui monte à la surface du liquide. On la rassemble au moyen de l'éther, on sèche la solution et on distille le solvant. Le résidu est fractionné dans le vide; comme l'éther correspondant, il bout dans des limites de température assez étendues. On recueille la portion qui distille à 167-175° sous 16 mm. et on la refroidit dans la glace. Elle ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline qu'on essore sur une plaque poreuse. Le produit obtenu est enfin purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole.

Cet acide forme des cristaux incolores; il est extrêmement soluble dans les dissolvants usuels et fond à 48-49°. Il donne à l'analyse les résultats suivants : substance, 0^{gr},2914; CO₂, 0^{gr},6457; H₂O, 0^{gr},2424 — soit en centièmes, trouvé : C, 60.43; H, 9.23 — calculé pour C⁸H¹⁴O³ : C, 60.75; H, 8.86.

Sel ammoniacal.

Ce sel a été obtenu déjà par M. Tiemann (1). On le prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution éthérée de l'acide. Il se sépare sous la forme d'un précipité cristallin qu'on essore et qu'on lave avec un peu d'éther. On le sèche ensuite dans l'air sec. Ce corps fond peu nettement à 115-118°; M. Tiemann indique comme point de fusion 110°.



On dissout 1 gr. d'acide dans 10 cc. d'eau et on ajoute à la liqueur une solution de 1 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 2 gr. d'acétate de sodium dans le même volume d'eau. On n'observe pas de précipitation immédiate, mais au bout d'une ou deux heures, on voit se déposer sur les parois du vase des aiguilles groupées en rosettes.

Cette semicarbazone se présente en aiguilles prismatiques incolores. Elle est facilement soluble dans l'alcool, contrairement à ce qui a lieu pour les dérivés analogues des acides γ-cétoniques. Elle fond avec décomposition à 185°. Son analyse a donné les résultats suivants : substance, 0^{gr},2412; CO₂, 0^{gr},4454; H₂O, 0^{gr},1721. *Dosage d'azote.* — Substance, 0^{gr},2127; volume d'azote, 35^{cc},5;

1) *Ber. d. ch. G.*, t. 30, p. 253.

température, 12°; pression, 758^{mm} — soit en centièmes, trouvé : C, 50.36; H, 7.92; Az, 19.92 — calculé pour C⁹H¹⁷Az²O³ : C, 50.33; H, 7.80; Az, 19.53.

L'acide ββ-diméthylhexanonoïque synthétique est donc identique à l'acide qu'on obtient dans l'oxydation des acides β-campholénique et isolaurcnolique.

N° 160. — Sur la préparation des chlorocarbonates phénoliques; par MM. Et. BARRAL et Albert MOREL.

Les éthers chlorocarboniques répondent à la formule générale $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$. Ce sont des dérivés asymétriques de l'oxychlorure de carbone $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, qui peuvent être considérés comme des éthers de l'acide $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ou acide formique monochloré.

Les chlorocarbonates dérivant des alcools de la série grasse prennent naissance par réaction à froid des alcools sur COCl_2 ; on les obtient facilement et on connaît les premiers termes de la série, depuis les travaux de Dumas et Péligot, de Cahours, de Cloez.

Les chlorocarbonates phénoliques sont beaucoup moins faciles à obtenir, car COCl_2 ne réagit sur les phénols qu'en tubes scellés à 150°, et donne avec les phénates alcalins secs une réaction très violente; dans de telles conditions, il est difficile de préparer les chlorocarbonates qui sont des corps peu stables. Néanmoins, quelques-uns de ces éthers ont été obtenus; mais, soit à cause des difficultés de préparation, soit surtout parce qu'ils se décomposent à la distillation sous pression ordinaire, ils n'ont pas été étudiés complètement; on ne les a même pas obtenus assez purs pour qu'ils donnent de bons chiffres à l'analyse.

Le chlorocarbonate de benzénol a été obtenu par Kempf (1) en 1870, en chauffant à 150° du phosgène liquide (2 p.) avec du phénol (3 p.); il se produit du carbonate de benzénol symétrique et du chlorocarbonate liquide. Ce dernier corps, à odeur piquante et contenant du Cl, n'a pas pu être isolé à l'état de pureté, car il se décompose quand on cherche à le distiller; il n'a pas donné à l'analyse des chiffres concordant avec la théorie. Kempf a obtenu des résultats analogues avec le paracrésol.

Hentschel (2), en 1883, a obtenu le chlorocarbonate de benzénol

(1) KEMPF, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 109, p. 402.

(2) HENTSCHEL, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 144.

l'action du phénate de sodium sur le chlorocarbonate de méthyle chloré $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{OCCl}_3 \end{smallmatrix}$; le liquide ainsi préparé bouillait à 187° en

décomposant en COCl_2 et $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, il a donné à l'analyse

des chiffres permettant de le considérer comme étant $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.

W. Mitscheli a obtenu de même le chlorocarbonate de gâïacol, mais ne l'a pas analysé. A. Richter (1) suppose avoir obtenu le chlorocarbonate de thymol dans l'action de COCl_2 sur une solution aqueuse de thymate de Na; il a eu un produit liquide à odeur piquante que l' AzH_3 alcoolique transforme en carbamate de thymol; ce produit n'a pas été isolé.

Tous ces auteurs remarquent qu'ils ne peuvent purifier leurs produits, ceux-ci se décomposant à la distillation sous la pression ordinaire.

Nous avons été conduits à étudier l'action de COCl_2 sur les éthers dans deux buts différents : 1° pour obtenir des carbonates asymétriques de chlorophénols et les identifier avec les produits de chloruration directe du carbonate de benzénol (2); 2° pour étudier l'action des alcools sur les chlorocarbonates phénoliques après avoir effectuée sur les carbonates et phosphates phénoliques les mêmes actions (3).

Nous avons remarqué qu'en faisant réagir COCl_2 , soit à température élevée sur les phénols, soit à température ordinaire sur les carbonates alcalins en solution aqueuse, on obtenait toujours un mélange de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$ et de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \diagup \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$; en étudiant de près ces

actions, nous sommes arrivés à des procédés de préparation qui nous permettent d'obtenir à volonté soit le chlorocarbonate, soit le carbonate symétrique, avec un rendement élevé. Pour rectifier ces éthers ainsi obtenus, nous avons eu recours à la distillation *in vacuo*, qui ne les altère pas; la pureté des produits obtenus a été vérifiée par l'analyse.

La réaction de COCl_2 sur les phénols, devant se faire en tubes scellés, est naturellement peu pratique, de plus elle s'accompagne de la formation de goudrons; aussi les rendements ne sont-ils pas élevés.

1) RICHTER, *Journ. f. prakt. Ch.* 2, t. 27, p. 505.

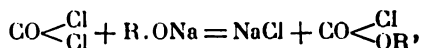
2) EL. BARRAL, *Comptes rendus*, 21 mars 1888; *Bull. Soc. chim.*, 5 mars 1888.

3) CAZENÈVE et A. MOREL, *Bull. Soc. chim. et Comptes rendus*, 1888-1889.

L'action de COCl_2 sur les phénates alcalins secs, qui s'accompagne de la formation de matières goudronneuses, est beaucoup trop violente, parfois même explosive, elle ne donne pas de bons résultats.

En faisant passer COCl_2 gazeux dans les solutions aqueuses des phénates alcalins on peut obtenir les produits cherchés; mais il est préférable de remplacer le phosgène gazeux par sa solution à 20 0/0 dans le toluène, plus facile à manier dans un laboratoire, surtout si l'on veut préparer le chlorocarbonate. Dès lors, l'action de cette solution toluénique de COCl_2 sur la solution aqueuse de phénate alcalin devient un procédé commode, rapide et aussi économique que possible, si toutefois on observe certaines précautions.

L'oxychlorure de carbone réagit sur les phénates alcalins en solution aqueuse avec dégagement de chaleur; en nous plaçant dans les conditions de production des chlorocarbonates, c'est-à-dire en versant une solution aqueuse de 1 mol. de phénate alcalin dans 1 mol. d'oxychlorure de carbone dissous dans le toluène, pour effectuer la réaction :



nous avons obtenu, en faisant varier la concentration de la solution aqueuse et la température à laquelle la réaction s'effectue, les résultats suivants :

1° Plus la solution du phénate alcalin est concentrée, plus il se forme de carbonate neutre et moins il se fait de chlorocarbonate; si même on laisse la température s'élever, il peut ne pas se produire de chlorocarbonate, mais uniquement du carbonate neutre;

2° A une température trop basse (0 à 10°), la réaction se fait mal ou pas du tout, le phosgène reste presque inattaqué;

3° Lorsqu'il y a une trop forte élévation de température (au-dessus de 40-50°), l'oxychlorure se décompose; il se forme du chlorure et du carbonate alcalins, avec mise en liberté de phénol;

4° Dans des conditions de concentration et de température convenables, il est impossible d'éviter cette formation de carbonate alcalin si l'on opère avec quelques phénates, tels que ceux des naphthols ou des diphénoles, et en particulier avec des solutions alcalines de phénols ayant subi de nombreuses substitutions, par exemple avec celles des pentachlorophénol. Dans ces cas, le phénol est mis en liberté, il se fait un peu de carbonate symétrique et très peu de chlorocarbonate.

Préparation. — En tenant compte de ces observations, voici à quel manuel opératoire nous nous sommes arrêtés, après de nombreux essais.

Dans un grand flacon, on verse un peu plus d'une molécule d'oxychlorure de carbone en dissolution à 20 0/0 dans le toluène, par exemple 500 gr. de cette solution; on y fait tomber peu à peu, en mince filet ou par petites portions de 25 gr. environ, une solution aqueuse à 5 0/0, d'une molécule du phénol dont on veut obtenir le chlorocarbonate (soit par ex. 94 gr. dans le cas du benzénol) et d'une molécule de soude (40 gr.). On agite continuellement en refroidissant, afin que la température ne dépasse pas 30 à 35°. La solution aqueuse prend d'abord un aspect laiteux, puis redevient claire après une agitation convenable par dissolution du chlorocarbonate dans le toluène; on verse alors une nouvelle quantité de la solution aqueuse et on agite. La réaction est terminée lorsque toute la solution de phénate a été introduite et que le liquide est redevenu limpide; cependant, lorsque le carbonate neutre est peu soluble (par ex., pentachlorophénol), le liquide reste laiteux.

Dans cette préparation, il ne se fait absolument pas de goudrons, les liquides restant absolument incolores.

L'opération achevée, on sépare la solution toluénique par décantation, on la filtre et on la sèche parfaitement sur du chlorure de calcium; puis on distille cette solution sous pression réduite jusqu'à élimination complète de l'oxychlorure de carbone en excès et du toluène. Le résidu liquide, qui ordinairement ne contient pas de phénol, est alors rectifié dans le vide.

Sous 25 mm., il passe d'abord à une température voisine de 100-110° (à 97-98° dans le cas du chlorocarbonate de benzénol) environ 100 gr. d'un produit liquide incolore, bouillant sans décomposition et restant liquide; puis le thermomètre s'élevant rapidement au-dessus de 200°, il passe encore une quinzaine de grammes d'un produit qui cristallise par refroidissement. Ce dernier corps est du carbonate symétrique très pur $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$.

Le produit liquide qui a passé à une température voisine de 100-110°, variant avec le phénol employé, est du chlorocarbonate phénolique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$, très pur, produit ainsi avec des rendements qui atteignent souvent 70 0 0.

Ce produit est en général assez pur pour être analysé sans avoir besoin d'être rectifié à nouveau; cependant, pour plus de certitude, quelques-uns ont été rectifiés une seconde fois sous 25 mm., sans

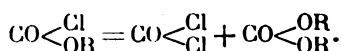
qu'on observe des variations dans le point d'ébullition et sans qu'il se produise de décomposition.

Le procédé que nous venons d'indiquer convient à la préparation des chlorocarbonates de benzénol, de crésol, de gaiacol, de thymol, de monochlorophénol, de trichlorophénol, etc.; il est toujours applicable, mais donne de moins bons rendements pour la préparation de quelques dérivés polysubstitués des phénols, par exemple du pentachlorophénol. Nous signalerons, en décrivant plusieurs chlorocarbonates, ce qu'il y a de spécial dans la préparation de chacun d'eux.

Propriétés générales des chlorocarbonates phénoliques. — Ces corps sont ordinairement liquides à 0°, sauf quelques exceptions : par exemple les chlorocarbonates de tribromophénol et de pentachlorophénol, fusibles à des températures supérieures à 50°.

Ils distillent sans décomposition dans le vide sous 25 et même sous 40 mm.; cependant, les chlorocarbonates solides bouillant à une température assez élevée dans le vide, se décomposent en grande partie et parfois totalement quand on les rectifie.

Tous les chlorocarbonates se décomposent à l'ébullition sous la pression ordinaire, c'est-à-dire au-dessus de 185°, en donnant de l'oxychlorure de carbone et du carbonate symétrique :



Les chlorocarbonates liquides sont complètement incolores, quand ils viennent d'être distillés; mais après quelques jours, plusieurs prennent une teinte rose, puis rouge ou violette, même s'ils sont conservés dans des flacons absolument clos.

Leur odeur est piquante et aromatique; leurs vapeurs sont très irritantes pour les yeux et les voies respiratoires, ils est prudent d'éviter leur action, car elles sont toxiques.

Tous ces corps sont insolubles dans l'eau froide et dans les solutions alcalines très faibles, qui ne les décomposent que lentement à froid, assez rapidement à chaud. Ils sont solubles en toutes proportions dans les alcools, qui ne les attaquent pas sensiblement à froid. Ils sont très solubles dans tous les dissolvants organiques, notamment à froid dans l'éther de pétrole, ce qui permet de les séparer des carbonates symétriques fort peu solubles dans ce véhicule.

Ces corps, malgré leur instabilité relative, possèdent de grandes affinités réactionnelles qui nous ont permis de préparer un certain

bres de dérivés, en particulier des carbonates mixtes alcooylnoliques, des carbonates mixtes de deux phénols, des carbonates phénoliques ou uréthanes.

(Travail fait à la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 161. — Sur quelques chlorocarbonates phénoliques ;
par MM. Et. BARRAL et Albert MOREL.

Nous avons préparé, en suivant exactement le procédé indiqué dans la note précédente, les chlorocarbonates ou chloroformiates de benzénol, de para-crésol, de thymol et de gâïacol : nous ne nous occuperons donc pas sur leur préparation et nous ne ferons que résumer leurs propriétés.

Chlorocarbonate de benzénol $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.

Ce corps, rectifié à 97-98° sous 25 mm., a été analysé :

Dosage du Cl. — Matière, 0^{gr},2835; AgCl, 0^{gr},2554 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 22.29 — calculé pour $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$: 22.68.

Dosage de C et H. — Matière, 0^{gr},3137; CO₂, 0^{gr},6122; H₂O, 0^{gr},991 — soit en centièmes, trouvé : C, 53.22; H, 3.51 — calculé pour $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$: C, 53.67; H, 3.19.

Le chlorocarbonate de benzénol est un liquide incolore, se colorant assez rapidement en rouge groseille. Il bout sans décomposition à 95° sous 20 mm., à 97-98° sous 25 mm. A la pression normale, l'ébullition se produit à 187°, avec décomposition en Cl₂ et CO(OC⁶H₅)₂, comme l'avait signalé Hentschel (1).

Chlorocarbonate d'ortho-crésol $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{OC}^6\text{H}_4\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$.

Ce liquide, rectifié sous 25 mm., a donné à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du Cl. — Matière, 0^{gr},2322; AgCl, 0^{gr},1983 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 21.13 — calculé pour $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{OC}^6\text{H}_4\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$: 20.82.

Le chlorocarbonate d'ortho-crésol est un liquide incolore, deve-

(1) HENTSCHEL, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 144.

nant assez rapidement violet. Il bout à 119° sous 35 mm., sans décomposition, et à 114° sous 25 mm.

A la pression ordinaire, il distille en se décomposant en oxychlorure et en carbonate d'ortho-crésol $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \\ \text{OC}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$, fusible à 82°.

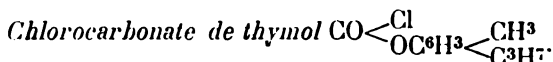


Le produit, rectifié sous 25 mm., est absolument analogue aux deux éthers précédents; il a donné à l'analyse les résultats suivants:

Dosage du Cl. — Matière, 0^{gr},3621; AgCl, 0^{gr},2986 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 20.40 — calculé : Cl, 20.11.

Le chlorocarbonate de gaïacol est un liquide incolore devenant violet; son odeur rappelle toujours celle de la créosote. Il bout à 112° sous 25 mm.

A la pression ordinaire, il bout en se décomposant en oxychlorure de carbone et carbonate symétrique de gaïacol, $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^4\text{OCH}^3 \\ \text{OC}^6\text{H}^4\text{OCH}^3 \end{smallmatrix}$, fusible à 86°, identique à celui dont MM. Béhal et Choay (1) ont étudié la préparation industrielle.



Le produit, rectifié sous 25 mm., donne à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du Cl. — Matière, 0^{gr},2971; AgCl, 0^{gr},1967 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 16.38 — calculé : 16.70.

Le chlorocarbonate de thymol est un liquide incolore quand il vient d'être distillé. Il bout à 122-124° sous 25 mm. A la pression ordinaire, il bout en se décomposant en oxychlorure de carbone et

en carbonate de thymol $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^4 < \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{C}^3\text{H}^7 \end{smallmatrix} \\ \text{OC}^6\text{H}^4 < \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{C}^3\text{H}^7 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$, fusible à 19°, identique

à celui qu'a décrit Aug. Richter (2).

Dans une prochaine communication, nous décrirons les propriétés des chlorocarbonates des chloro et bromophénols.

(Travail fait à la Faculté de médecine de Lyon.)

(1) BÉHAL et CHOAY, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 41, p. 703.

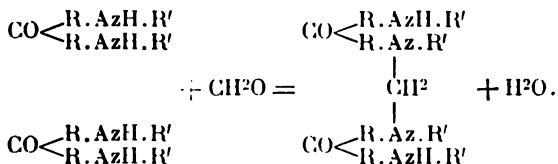
(2) AUG. RICHTER, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 27, p. 205.

N° 162. — Action de l'aldéhyde formique sur les matières albuminoïdes. Transformation des peptones et albumoses en produits de régression albuminoïdes; par M. Charles LEPIERRE.

M. Trillat a signalé il y a quelques années la remarquable propriété qu'a la formaldéhyde de coaguler la gélatine et l'albumine (1). En une note récente, ce même chimiste propose d'utiliser cette propriété au dosage des mélanges de gélatine et de gommes, et à ce propos il émet l'opinion que la formaldéhyde insolubilise les matières albuminoïdes non coagulables par la chaleur (2).

J'ai eu l'idée d'étudier l'action de la formaldéhyde sur différentes matières albuminoïdes et en particulier sur les termes d'hydratation de ces produits sous l'influence des sucs digestifs qui, on le sait, sont incoagulables par la chaleur. Les résultats auxquels je suis arrivé et que je crois intéressants font l'objet de ce mémoire.

L'action de la formaldéhyde, non seulement sur les matières albuminoïdes, mais sur la plupart des composés organiques azotés est en somme un phénomène de condensation et de déshydratation avec fixation d'un ou plusieurs groupes CH_2 . Dans le cas des matières albuminoïdes qui renferment, d'après Schützenberger, des groupes imides R.AzH.R' , cette action peut se formuler ainsi :



Il y a donc déshydratation et condensation, celle-ci entraînant l'augmentation du poids moléculaire; l'action s'effectue par l'introduction de termes CH_2 liés aux atomes d'azote et qui relient les branches latérales des groupes albuminoïdes. Or, les molécules des albumines renferment également des groupements semblables; par exemple, les chaînons $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ et $\text{CO} <$ peuvent être reliés par des groupes CH ; l'existence de quelques atomes d' $\text{Az} \leq$ s'y retrouvent aussi.

(1) *Comptes rendus*, 30 mai 1892; *La formaldehyde*, 1896. Paris, Carré.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 20 décembre 1898, p. 1017.

Remarquons de suite, avec M. Trillat, que l'introduction d'un ou plusieurs groupes méthyléniques ($PM=14$) dans des molécules aussi lourdes que celles des albuminoïdes (8,000 environ pour les albumines, 3,000 pour les syntonines, 1,000 à 1,500 pour les albumoses, 400 pour les peptones) est pondéralement inappréciable.

On voit donc, au point de vue purement théorique, que les produits de condensation obtenus par CH^2O conservent la *constitution* et l'*allure générales* des albuminoïdes primitifs. L'expérience confirme ces vues. C'est ce que je vais exposer maintenant.

Les produits résultant de l'action des sucs digestifs sur les matières albuminoïdes peuvent se diviser en trois grandes classes(1): *acidalbumines* ou *syntonines*, *albumoses* et *vraies peptones*. Les premières étant insolubles dans l'eau, les dernières seules nous intéressent pour le moment. Les albumoses peuvent se diviser en 3 groupes dont les propriétés, résumées ci-dessous sont assez tranchées pour que leur recherche qualitative et quantitative soit possible (2). Ce sont :

1° Les *hétéroalbumoses*, insolubles dans l'eau, solubles dans NaCl à 10 0/0;

2° Les *protoalbumoses*, sol. dans l'eau; les solutions précipitent par le sel marin, le sulfate de magnésium, le sulfate d'ammonium en cristaux et en excès; elles précipitent à froid par l'acide azotique, ce ppté est sol. à chaud: elles précipitent par le sulfate de cuivre et par le ferrocyanure acétique. Elles précipitent complètement par $NaCl + C^2H^4O^2$ ou $NaCl + HAZO^3$;

3° Les *deutéroalbumoses*, sol. dans l'eau. Pas de ppté avec NaCl, $MgSO^4$, $HAZO^3$, seul ou additionné des sels précédents (3), ferrocyanure. Ppté complet avec le sulfate d'ammonium;

4° Les *vraies peptones*, ne précipitent plus par Am^2SO^4 .

Le poids moléculaire de ces dérivés va en diminuant des hétéroaux vraies peptones.

J'ai étudié l'action de la formaldéhyde sur les proto-, deutéroalbumoses et vraies peptones pures, préparées par moi (les hétéroétant insolubles dans l'eau ne rentrent pas dans le cadre de cette étude), par digestion de l'albumine d'œuf, de la fibrine, de la viande, de la gélatine, en séparant les divers composants par les procédés connus (voir plus loin). J'ai également opéré sur les mélanges qui

(1) Armand GAUTIER, *Chimie biologique*.

(2) Une certaine confusion règne dans les traités sur les propriétés et réactions de ces corps; j'indiquerai ici les réactions qu'une étude attentive me fait considérer comme étant caractéristiques.

(3) Contrairement à ce que quelques traités indiquent.

constituent les peptones commerciales, préalablement analysées point de vue de leur teneur en hétéro-, proto-, deutéro- et vraies peptones. D'une manière générale voici la technique suivie : 2 parties de substance dissoute dans 5 parties d'eau sont additionnées de 3 parties de formol du commerce (1). On chauffe au bain-marie jusqu'à évaporation à sec et on reprend par l'eau chaude ; enfin étudie les réactions du liquide filtré et du précipité, s'il s'en est produit. A froid la réaction de CH_2O sur les produits en question nulle ou lente ; au contraire, elle est intense à la température

B.-M. Tantôt on observe l'insolubilisation de la substance primitive, tantôt aucun phénomène apparent ne révèle une modification du produit qui conserve sa solubilité première. Cependant un examen plus approfondi démontre de la manière la plus positive que les matières albuminoïdes dont nous nous occupons subissent, sous l'influence de CH_2O , des modifications profondes dans leurs réactions et par suite dans leur constitution chimique. C'est ce qui ressortira de l'exposé des résultats qui suivent.

Comme j'ai modifié un peu la méthode de préparation des divers échantillons d'albuminoïdes qui nous occupent, je donnerai ici le procédé que j'ai suivi :

Après digestion artificielle en présence de pepsine ou de trypsine et neutralisation, on fait bouillir avec quelques gouttes de $\text{C}^2\text{H}_4\text{O}_3$ pour séparer les mat. alb. non transformées. On précipite par Am^3SO_4 en poudre et en excès. Les albumoses se précipitent (A), le liquide renferme les vraies peptones (B).

(A) On redissout le ppté dans l'eau légèrement salée, on dialyse : l'hétéro-albumose se précipite sur le dialyseur ; on concentre dans le vide le liquide dialysé et filtré et on ajoute MgSO_4 qui précipite les *protoalbumoses* ; on filtre, on redissout le ppté dans l'eau, on le purifie par dialyse, on évapore dans le vide. Le résidu renfermant MgSO_4 est à son tour dialysé pour éliminer la plus grande partie de ce sel, puis purifiée par addition d'eau de chaux ; on chauffe au B.-M., on filtre BaSO_4 et $\text{Mg}(\text{OH})_2$, on élimine l'excès de baryum par H^2SO_4 strictement nécessaire, on évapore dans le vide : on obtient ainsi les *deutéroalbumoses* pures. Au lieu de séparer les proto- des deutéro- par le sulfate de magnésium j'ai eu souvent recours au chlorure de sodium additionné d'acide acétique.

B) On purifie les vraies peptones (non précipitées par Am^3SO_4) en évaporant dans le vide et reprenant par l'alcool à 70° G.-L. qui

) On obtient les mêmes résultats avec la formaldéhyde gazeuse.

laisse la plus grande partie du sulfate ammonique; on reprend par l'eau et on élimine le reste de Am^2SO^4 , soit par dialyse, soit par $\text{Ba}(\text{OH})^2$ à chaud; après séparation du léger excès de baryte, on évapore dans le vide.

A. PROTOALBUMOSES PURES (de muscle, de fibrine, d'albumine d'œuf). — Préparées par le procédé décrit en interrompant la péptonisation après quelques heures (1).

L'aldéhyde formique en solution, réagissant à la température de 90-100° au B.-M. sur les dissolutions de proto-albumoses, *insolubilise* aussitôt ces produits. Après filtration et lavage à l'eau froide les pptés obtenus jouissent des propriétés suivantes :

1° Les pptés obtenus sont insolubles dans l'eau froide et dans l'eau bouillante; insolubles dans NaCl à 10 0/0 (exclusion des hétéroalbumoses); insolubles dans Na^2CO^3 ;

2° Traités par le réactif de Millon, ils se colorent en rose rougeâtre de la manière la plus nette;

3° La réaction xantho-protéique est des plus évidentes;

4° De même pour la réaction du biuret;

Ce sont là, on le sait, des réactions qui caractérisent les matières albuminoïdes. Le produit insolubilisé par CH^2O a donc conservé ses caractères protéiques;

5° Chauffé avec de l'eau pendant 1 heure à 110°, à l'autoclave, les pptés provenant des protoalbumoses de viande et d'albumine se dissolvent complètement. *La solution ainsi obtenue présente les caractères des protoalbumoses.* En effet : traitée à nouveau par CH^2O au B.-M. elle s'insolubilise; $\text{NaCl} + \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, ppté abondant; H^2AzO^3 , ppté sol. à chaud; MgSO^4 , Am^2SO^4 , pptés complets; CuSO^4 , ferrocyanure, pptés abondants, réactions de Millon et xanthoprotéique, très nettes.

Il s'agit donc de protoalbumoses; il est possible que cette hydratation par l'eau à 110° ne se fasse pas avec régénération de l'aldéhyde formique, c'est-à-dire avec séparation des groupes CH^2 que cette aldéhyde avait introduits.

J'ai néanmoins tout lieu de le croire, car j'ai retrouvé des traces d'aldéhyde dans le liquide; mais il s'agit peut-être d'une simple imprégnation.

Quoi qu'il en soit, il est hors de doute que l'eau à 110° transforme les proto-albumoses insolubilisées par CH^2O en produits solubles.

(1) Comme matières premières pour la préparation des proto-albumoses, on peut recourir aux produits commerciaux connus sous le nom de *soumate* et de *peptone Adamkiewicz*, qui renferment ces corps en grande quantité.

qui en l'état actuel de nos connaissances, *présentent les caractères des corps proto-albumosiques*. En un mot l'identité entre les corps *générés* par l'eau sans pression et les proto-albumoses primitives *peut* ne pas exister, mais ce que l'on ne peut nier *c'est la plus grande analogie des corps ainsi obtenus avec les corps primitifs*. En faisant plusieurs dosages d'azote je n'ai trouvé aucune différence appréciable.

6° Les ppés soumis à la digestion artificielle (1 gr. de ppé + 10 cc. $H^2O + 0^{\circ}, 1 HCl + 10$ milligr. de pepsine) se digèrent ou se dissolvent d'une manière incomplète après 12 heures; mais ils le sont complètement après 24 ou 48 heures. La solution présente les caractères des albumoses : $HAZO^3$ rien; Am^2SO^4 , $MgSO^4$, $NaCl$, ppés; $NaCl + C^2H^4O^2$, ppé; ferrocyanure, $CuSO^4$, ppés. La digestion des précipités se fait donc normalement quoique d'une manière plus lente et moins complète.

B. DEUTÉRO-ALBUMOSES. — J'ai opéré avec des deutéro-albumoses pures de viande, d'albumine d'œuf, de fibrine, obtenues par digestion pepsique ou pancréatique (1).

Cependant ces corps, quoique présentant l'ensemble des réactions indiquées plus haut, qui les distinguent nettement des groupes voisins (proto-albumoses et vraies peptones) ne sont cependant pas des corps homogènes, mais bien des *mélanges de termes homologues* (2). Les premiers termes de poids moléculaire plus élevé sont, par suite, plus voisins des proto. Les derniers termes sont, au contraire, plus voisins des vraies peptones et ont un poids moléculaire moins élevé. Les précipitations fractionnées par l'alcool et l'étude des précipités partiels le démontrent. J'ai eu l'occasion, il y a quelques années, de signaler déjà ces faits en ayant recours à une méthode d'investigation différente et toute biologique (3). L'aldéhyde formique nous servira à son tour de réactif et son action *dépendra de la décomposition des deutéro-albumoses*. A la température du b.-m. le formol insolubilise généralement une certaine quantité du produit. On reprend par l'eau bouillante et on filtre. Après un premier traitement j'ai obtenu :

Deutéro-albumose de viande.....	10 0/0	sont devenus insolubles.		
— de fibrine.....	25		—	—
— d'albumine cuite..	29		—	—

(1) Comme sources de deutéro-albumoses, on peut recourir comme matières premières aux peptones commerciales (marques Chassaing, Chapoteaut, Cattillon).

(2) De même du reste pour les proto-albumoses.

(3) Ch. LEPIERRE, *Annales de l'Institut Pasteur*, 1895.

α. Les *corps insolubles*, ainsi obtenus jouissent des caractères des corps protéiques. Comme ceux obtenus, avec les proto-albumoses, ils se dissolvent après 1 heure d'ébullition dans l'eau à 110°. La solution obtenue présente les caractères des deutéro-albumoses primitives.

Soumis à la digestion pepsique artificielle les corps insolubles primitifs se digèrent complètement après quelques heures; la solution présente les caractères des albumoses et peptones.

β. Les *liqueurs séparées du précipité* formé par la formaldéhyde jouissent de propriétés intéressantes. Prenons quelques exemples:

1° Liquide provenant d'une deutéro-albumose de viande; il donne les réactions suivantes: NaCl à sat., rien; $MgSO^4$ ppé abondant; $NaCl + C^2H^4O^2$, ppé abondant, sol. à chaud; $HAzO^3$, rien; $NaCl + HAzO^3$, ppé à froid, sol. à chaud; $CuSO^4$ rien; ferrocyanure, rien. Réactions de Millon et xanthoprotéique, absolument positives.

Ce corps dissous et provenant de l'action CH^2O sur la deutéro pure est donc *nettement intermédiaire* entre les deutéro et les proto; il se rapproche des proto par la précipitation par $MgSO^4$, NaCl acétique, par NaCl azotique; il s'en éloigne, en se rapprochant par contre des deutéro par la non précipitation par NaCl, $HAzO^3$, $CuSO^4$ et ferrocyanure.

Nous assistons donc à la régression des deutéro aux proto-albumoses et nous en saisissons les termes intermédiaires; il était donc probable qu'un second ou un troisième traitement par l'aldéhyde tendrait à continuer la transformation commencée; c'est ce que l'expérience vérifie. Les liquides précédents, évaporés au b.-m. et traités de nouveau par CH^2O à chaud, repris par l'eau, laissent un second précipité analogue au précipité β. Le liquide filtré provenant de ce deuxième traitement donne les réactions des proto-albumoses (précipitat. par $HAzO^3$, $CuSO^4$, ferrocyanure, $MgSO^4$). Un 3^e traitement précipite la plus grande partie du produit restant qui, soumis à l'action de l'eau à 110°, jouit alors des propriétés des proto-albumoses.

2° Liquide provenant d'une deutéro-albumose d'albumine d'œuf. Ce liquide donne les réactions des proto-albumoses. Un 2^e traitement par CH^2O insolubilise 44 0/0 du produit.

3° Mêmes réactions avec une deutéro-albumose de fibrine, obtenue par digestion pancréatique.

En résumé, on voit donc que les faits précédents touchant l'action de l'aldéhyde sur les deutéro-albumoses peuvent s'expliquer ainsi :

Les premiers termes, de poids moléculaire plus élevé, et, par suite plus proches des proto-albumoses sont insolubilisés par CH_2O ; les autres termes seront simplement transformés soit en dérivés solubles intermédiaires entre les proto et les deutéro, soit simplement en proto-albumoses. Une action plus prolongée du réactif transformera à leur tour ces corps en dérivés insolubles. L'action dépendra donc de la composition des deutéro-albumoses et du temps d'action du réactif, la tendance étant la transformation des deutéro en corps de la famille des proto-albumoses, puis insolubilisation de ces dernières.

C. PEPTONES VRAIES. — Ce qui précède permet que je sois plus bref, le mécanisme de la réaction étant en somme, le même c'est-à-dire que l'aldéhyde transforme d'abord les vraies peptones en corps de la classe des deutéro, puis celles-ci en proto-albumoses.

1° *Peptones vraies de fibrines (digestion pancréatique)*. — La solution primitive ne renferme que des *vraies peptones*. Après un premier traitement à l'aldéhyde, il ne s'est formé aucun précipité, la solution dans l'eau est totale. Le liquide cependant renferme cependant beaucoup de *deutéro-albumoses* (29 0/0) et des *proto* en moindre quantité (15 0/0).

Un 2° et 3° traitement par CH_2O insolubilise une quantité croissante de proto-albumoses formées.

2° Mêmes phénomènes avec une *peptone vraie de viande* (f. peptique).

1° traitement : pas de précipité. Composition du liquide : 8 0/0 proto-albumoses; 36 0/0 deutéro-albumoses.

2° traitement : léger précipité (5 0/0). Composition du liquide filtré : 31 0/0 proto-albumoses; 46 0/0 deutéro-albumoses.

3° traitement : précipité abondant (28 0/0). Le liquide donne les réactions des proto-albumoses; presque plus de deutéro-albumoses.

On voit donc que dans le cas des vraies peptones, il y a une transformation des plus évidentes des vraies peptones en deutéro, puis de celles-ci en proto-albumoses.

D. PEPTONES COMMERCIALES DIVERSES. — J'ai d'abord établi la composition des peptones étudiées, puis je les ai soumises à l'action de la formaldéhyde et j'ai enfin recherché les modifications que ce réactif leur avait fait subir. Les phénomènes sont du même ordre que ceux précédemment décrits, c'est-à-dire qu'il y a insolubilisation des proto-albumoses préexistantes et transformation des deutéro et vraies peptones en corps proto-albumosiques.

E. GÉLATINE ET DÉRIVÉS. — En étudiant l'action de l'aldéhyde sur la gélatine et ses dérivés on observe des phénomènes du même ordre.

a) La *gélatine ordinaire*, en dissolution, est instantanément coagulée à chaud par CH^2O (Trillat). Le précipité obtenu est insoluble dans l'eau froide ou chaude. Après 2 heures à 110° à l'autoclave la gélatine se dissout lentement et incomplètement dans l'eau, mais le produit, par refroidissement, a récupéré la propriété de faire gelée; toutefois, la simple évaporation à B.-M. suffit à rendre au produit son insolubilité première dans l'eau froide. L'aldéhyde a donc déshydraté et condensé profondément la gélatine : l'eau sous pression ne lui rendant que difficilement sa solubilité première.

Le précipité obtenu par l'aldéhyde, soumis à la digestion artificielle, se dissout parfaitement : 10 cc. eau + $0^{\text{cc}},1\text{HCl}$ + 1 gr. gélatine insol. + 10 milligr. pepsine.

b) La gélatine ordinaire qui par un chauffage prolongé à l'autoclave (15 gr. gélatine blanche + 150 cc. d'eau; chauffage de 2 heures à 134°), s'est hydratée et a perdu la propriété de gélifier par refroidissement, est assez rapidement insolubilisée par l'aldéhyde formique à chaud; mais le produit ainsi obtenu se dissout facilement dans l'eau à 110° (à l'encontre de ce qui a lieu avec la gélatine simple; l'évaporation de cette solution à B.-M. donne un résidu qui se dissout assez facilement dans l'eau chaude. Le précipité soumis à la digestion artificielle se dissout complètement.

c) Enfin, avec la *gélatine soumise à la digestion pepsique* (mélange de gélatoses) : 20 gr. gélatine + 120 gr. eau + $1^{\text{cc}},2\text{HCl}$ + $0^{\text{gr}},2$ pepsine; température 44° ; temps : 4 jours.

La coagulation par CH^2O n'a lieu qu'après quelques minutes; ce qui s'explique par ce que la gélatine a subi un commencement de dédoublement par hydratation sous l'influence du ferment pepsique, accompagné d'une diminution correspondante du poids moléculaire primitif. Ce précipité se dissout très facilement dans l'eau à 110° ; la solution évaporée à B.-M. donne un produit très soluble dans l'eau; la pepsine chlorhydrique le dissout très bien.

Les trois cas a, b et c comparables aux albumines, albumoses et peptones, montrent bien l'influence de l'état d'hydratation ou de dédoublement de la molécule primitive sur les propriétés des précipités ou modifications obtenus avec l'aldéhyde et confirment pleinement les expériences citées plus haut.

Au point de vue analytique, je ferai remarquer, à propos de la gélatine, que ce qui précède montre que pour le dosage d'un mélange de gélatine et de peptone commerciale, on ne saurait en-

ployer l'aldéhyde formique, car une certaine quantité de peptone sera également précipitée et en quantité variable avec le temps d'action et la composition de la peptone primitive : l'expérience confirme cette conclusion.

Conclusions. — L'étude que nous venons de faire de l'action de l'aldéhyde formique sur les albuminoïdes solubles et non coagulables par la chaleur peut se résumer ainsi :

1° Les *protoalbumoses* sont insolubilisées par CH_2O à chaud.

2° Les *deutéroalbumoses* ne sont pas des corps homogènes, mais un ensemble de corps formés de termes homologues. Les premiers termes, de poids moléculaire plus élevé, et par suite plus voisins des protoalbumoses, sont *insolubilisés* par CH_2O ; les derniers termes, plus voisins des vrais peptones, sont simplement transformés en protoalbumoses, qu'une action plus prolongée du réactif transforme à leur tour en dérivés insolubles. L'action dépend donc de la composition des deutéroalbumoses et du temps d'action du réactif. La tendance de la réaction est la transformation des deutéro en corps de la famille des protoalbumoses, puis insolubilisation de ces derniers.

3° Les *vraies peptones*, par un mécanisme semblable au précédent, sont d'abord transformées en corps de la classe des deutéro-, puis celles-ci en protoalbumoses.

Les précipités et corps intermédiaires ci-dessus, obtenus par CH_2O en partant des proto-, deutéroalbumoses, etc., d'albumine, de viande, de gélatine, etc., sont insolubles dans l'eau froide et dans l'eau bouillante; mais chauffés une ou deux heures à 110° , à l'autoclave, ils s'hydratent et se dissolvent complètement, et d'autant plus facilement qu'ils dérivent d'une matière albuminoïde à poids moléculaire peu élevé : la *solution présente les caractères du groupe auquel appartient l'albuminoïde qui avait été soumis à l'action du formol*. Les albumoses et les peptones (très semblables aux primitives à quelques CH_2 près) sont donc régénérées. Les produits précipités ou transformés conservent *tous les caractères des substances protéiques*. Enfin, j'ai vérifié, contrairement à ce que pensait M. Trillat, que les albuminoïdes (albumoses, peptones et gélatines) sur lesquels j'ai opéré, après coagulation par l'aldéhyde formique, *ne sont pas rebelles à toute assimilation*, car ils sont susceptibles de digestion pepsique normale, quoique plus lente que les mêmes albuminoïdes non soumis à l'action de l'aldéhyde.

En résumé, on voit par ce qui précède, que : 1° le formol condense et déshydrate les albuminoïdes solubles; 2° que les corps ainsi obtenus sont toujours protéiques et qu'ils ont un poids molé-

culaire plus élevé; 8° qu'ils tendent vers l'insolubilité dans l'eau et dans les solutions salines à mesure que ce poids moléculaire augmente.

C'est donc un phénomène qui présente les plus grandes analogies avec celui d'une régression progressive des peptones et albumoses vers les albuminoïdes primitifs. L'identité absolue entre les produits de répression ultime et les albuminoïdes primitifs est peu probable, par suite de l'introduction des groupes CH^2 , mais l'influence de ces groupes, de poids moléculaire très bas et dont quelques-uns existent déjà dans l'albuminoïde primitif, est si petite que les produits obtenus conservent leurs réactions protéiques.

On peut donc, à l'aide de ce réactif, transformer successivement les peptones vraies en produits deutéroalbumosiques; ceux-ci, en corps, répondant à toutes les réactions des protoalbumoses; ces dernières enfin, en corps insolubles présentant les plus grandes analogies avec les albuminoïdes coagulés à poids moléculaire élevé.

(Université de Coïmbra, laboratoire de microbiologie.)

N° 163. — Cryoscopie des beurres et des margarines; par M. POURET.

Il m'a paru intéressant de savoir si la cryoscopie ne pourrait pas donner des renseignements utiles pour reconnaître la falsification des beurres. Il fallait tout d'abord se procurer des échantillons exempts de matières étrangères, puis des margarines variées, vérifier si les poids moléculaires étaient sensiblement constants pour chacune de ces matières et si leur différence était suffisante pour permettre de reconnaître la présence de margarine dans les beurres du commerce.

J'ai opéré sur des beurres que j'ai fait venir directement de sources certaines à diverses époques de l'année et de même sur des margarines d'hiver et d'été pour donner à ces expériences toute la généralité désirable.

Voici le mode opératoire :

1° *Prise de l'échantillon.* — On introduit, suivant la méthode ordinaire, la substance grasse dans un verre conique que l'on place dans une étuve vers 50°; il se forme une couche huileuse limpide qui surnage le liquide aqueux dans lequel restent en suspension les flocons de caséine.

On décante soigneusement la couche huileuse sur un filtre placé dans l'étuve même. On la recueille dans des flacons bouchés propres

ien séchés que l'on conservera à l'abri de la lumière. Pour avoir un échantillon il suffit de porter les fioles à l'étuve (vers 50°) et agiter pour rendre la masse homogène.

Examen. — L'appareil dont je me sers est l'appareil primitif de Raoult et j'ai utilisé comme liquide le benzène. Le thermomètre divisé en 1/50 de degré permet d'apprécier facilement à l'aide d'une lunette le 1/500 de degré. Ceci a son importance, car le poids moléculaire étant très élevé, l'abaissement de température est faible.

On détermine le point de solidification du benzène, puis sa constante cryoscopique à l'aide d'une substance chimiquement définie. On opère ensuite suivant la méthode ordinaire.

Le poids moléculaire ainsi trouvé est un poids moléculaire réel.

$$M = \Sigma m \frac{n}{100},$$

où n est le poids moléculaire de l'éther glycérique; n , la quantité pour 100 de cet éther.

Les beurres de la Manche m'ont donné pour M , les valeurs :

Beurres d'hiver.

Echantillons.	Provenance. (Arrondissement.)	M.
1.....	Coutances.	636
2.....	—	643
3.....	—	635
4.....	—	630
5.....	—	642
6.....	—	638
7.....	—	645
En moyenne.....	—	638
8.....	Rennes.	651
9.....	—	645
10.....	Issoudun.	658
11.....	—	662
12.....	Privas.	660
13.....	Paris (Halles). (Qualité supérieure.)	631
14.....	—	613

Beurres d'été.

15.....	Coutances.	638
16.....	—	637
17.....	—	645
18.....	—	642
19.....	Paris.	635
20.....	—	638

Margarines d'hiver.

Échantillons.	M.
1	821
2	865
3	856
4	840
5	835
6	853
7	842

Margarines d'été.

Échantillons.	M.
8	830
9	852
10	855
11	845
12	816
13	792

A part ce dernier échantillon qui contient peut-être plus de beurre qu'il n'en est toléré, les margarines ont un poids moléculaire moyen à peu près constant de 840, ce qui fait une différence de poids moléculaire d'environ 200 avec les beurres.

Cette différence est suffisante pour donner des indications très précieuses.

On ne pouvait pas s'attendre évidemment à trouver là une méthode permettant de déceler la présence de quelques grammes pour cent de margarine, les beurres ont une composition trop variable, ce qui ressort clairement des analyses des acides volatils, si bien que le procédé de M. Müntz très précis, si l'on avait affaire à des corps chimiquement définis, laisse planer des doutes aussi grands. On trouve, en effet, entre certains beurres des différences de 1,2, 1,3 d'acides volatils. Ce qui permet d'introduire 15 0/0 de margarine sans qu'on puisse déclarer qu'il y a fraude. L'introduction de 15 0/0 de margarine amène une variation de poids moléculaire de 30 à 35, variation supérieure aux écarts que j'ai observés.

Malheureusement la végétaline, graisse extraite de l'huile de coco, qui est employée dans la falsification des beurres a un poids moléculaire moyen voisin de ceux-ci. La cryoscopie ne donnera aucun renseignement sur cette fraude qui échappe d'ailleurs aux méthodes d'analyse actuellement employées.

La méthode cryoscopique a l'avantage sur celles-ci d'être plus rapide.

Le poids moléculaire moyen que donne la théorie d'après les analyses de Chevreul est supérieur au poids moléculaire de la pratique.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

**N° 164. — Cendres et cellulose dans les *posidonia caulini*;
par M. F. CHANCEL.**

Dans l'intention de rechercher si l'on ne pourrait pas utiliser la grande quantité de *posidonia caulini* rejetée par la mer sur certains

Points des côtes du midi de la France, j'ai d'abord fait l'analyse des cendres.

Si l'on incinère les herbes trouvées sur le rivage sans aucun lavage préalable, on constate qu'elles renferment une quantité de cendres très considérable, 81,7 0/0 du poids de la matière sèche. de chlorure de sodium en forme naturellement la majeure partie.

En lavant les posidonia à l'eau froide et les incinérant, on obtient encore 10,9 0/0 de cendres; les herbes étant pesées après dessiccation à 100°.

La composition de ces cendres est la suivante :

NaCl	6.9 %
Na ² O	2.5
K ² O	5.7
MgO	17.8
CaO	38.6
Fe ² O ³	0.3
SiO ²	3.7
P ² O ⁵	0.6
CO ²	14.6
SO ³	9.0
	99.7

Il faut noter en outre la présence d'une petite quantité de manganèse.

La chaux et la magnésie sont de beaucoup les éléments dominants. Rien dans ces cendres ne permet de croire à leur utilisation.

Pour me rendre compte de la quantité de cellulose contenue dans la plante sèche, j'ai employé plusieurs procédés :

1° Digestion à froid pendant 24 heures avec 25 parties d'acide azotique de densité 1,4 renfermant les 2/3 de son poids de chlorate de potasse.

Résidu non attaqué 77.8 %

2° Digestion à froid pendant 24 heures avec de l'eau bromée puis lessivage à l'ébullition par de la soude caustique étendue et nouveau traitement par l'eau bromée.

Résidu non attaqué 39.5 %

De la paille de froment dans les mêmes conditions a laissé un résidu de 42,2 0/0.

3° Traitement sous une pression de 6 Kg. pendant 2 h. 30 m.

par de la potasse caustique concentrée (poids égaux de potasse et d'eau).

Résidu non attaqué	15.3 %
Paille de froment dans les mêmes conditions..	17.9

De ces expériences on peut déduire que les *posidonia* traités pour pâte à papier donneraient un rendement un peu inférieur à celui donné par la paille c'est-à-dire 40 à 45 0/0.

Traités par l'eau à 150° pendant 6 heures les *posidonia* perdent de 50 à 51 0/0 de leur poids, le résidu de couleur brune paraît apte à faire de la pâte à papier de qualité inférieure. Ce résidu renferme 5,5 0/0 de cendres; ce serait probablement là la meilleure manière d'utiliser ces plantes; des expériences plus en grand que je vais m'efforcer de faire seraient nécessaires pour confirmer cette opinion.

(Travail fait au laboratoire de chimie générale de la Faculté des sciences de Marseille.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur le peroxy sulfate d'argent ; E. MULDER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 91). — L'électrolyse du sulfate d'argent présente de grande difficultés à cause de la faible solubilité de ce sel. ; d'ailleurs, il faut opérer en liqueur très étendue (sol. 1/2 saturée) et éliminer SO_4H^2 formé qui tend à provoquer la réaction inverse. On réalise cette dernière condition par neutralisation continue au moyen du carbonate d'argent à l'aide d'un dispositif automatique mu par un mouvement d'horlogerie. On obtient ainsi un composé microcristallin, le peroxy sulfate d'argent, que l'eau décompose à chaud avec précipitation d' Ag_2O^2 , dégagement d'oxygène et formation du sulfate d'argent. Ce corps est donc analogue au peroxyazotate d'argent et peut être représenté par la formule $5\text{Ag}_2\text{O}^2.(\text{SO}_4.3\text{O}. \text{Ag}^2)$; il se décompose sous l'influence de l'acide sulfurique, et même spontanément.

E. E. BLAISE.

Sur une nouvelle préparation et quelques nouvelles propriétés du pentabromure de tungstène ; Ed. DEFACQZ (*C. R.*, t. 128, p. 1232; 15.5.99). — L'auteur dispose dans un tube de verre

une nacelle contenant de l'hexachlorure de tungstène, il y fait circuler HBr gazeux sec, puis chauffe vers 300°. Le produit contenu dans la nacelle fond, se volatilise et vient former, à quelque distance, des cristaux foncés à reflets verdâtres, hygroscopiques, fumant à l'air, solubles dans CCl_4 , CHCl_3 , CHBr_3 , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}$ anhydres. Le chlore donne avec ce composé, dont la formule est TuBr_5 , de l'hexachlorure; l'eau, à froid, précipite de l'oxyde bleu. HF à 40 0/0 dissout entièrement à froid ce corps; HCl concentré se conduit de même en fournissant un liquide bleu indigo; en solution étendue, il agit comme l'eau. HBr fumant le dissout partiellement. HI gazeux et sec donne, vers 400°, un iodure. AzO_3H transforme le pentabromure en acide tungstique; SO_4H_2 concentré et froid ne produit rien; étendu, il précipite de l'oxyde bleu. Les alcalis fondus ou dissous, les azotates, les carbonates alcalins ou leurs mélanges, le bisulfate de potassium réagissent énergiquement.

G. ANDRÉ.

Action du phosphure d'hydrogène sur le cuivre, l'oxydure de cuivre et les solutions ammoniacales des sels de cuivre;

E. RUBÉNOVITCH (*C. R.*, t. 128, p. 1398; 5.6.99). — *Cuivre*. Au contact de PH_3 , le cuivre précipité ne réagit pas à la temp. ordinaire; la réaction ne commence qu'à 180-200°: la matière devient grise (formation de PCu^3), le résidu gazeux contient de l'hydrogène. Le phosphure PCu^3 s'oxyde lentement dans l'oxygène à la temp. ordinaire; vers 100°, une vive incandescence a lieu, il se fait P^{205} et Cu est mis en liberté.

Oxydure rouge de cuivre. — PH_3 noircit ce corps avec légère élévation de temp.; il se fait PCu^3 , identique au précédent et de l'eau.

Solution ammoniacale des sels de cuivre. — Les solutions aqueuses des divers sels de cuivre ne se comportent pas de même vis-à-vis de PH_3 , ni au point de vue du volume de gaz absorbé, ni au point de vue de la composition du ppté formé. Au contraire, la solution ammoniacale de tous ces sels se comporte de la même manière à tous les points de vue. Pour 2 mol. d'un sel de cuivre ammoniacal, il faut 1 mol. PH_3 ; le ppté obtenu répond à la formule PCu^3 , et il se forme simultanément des composés oxygénés du phosphore.

G. ANDRÉ.

De l'effet des basses températures sur certains aciers; F. DESMOND (*C. R.*, t. 128, p. 1335; 5.6.99). — L'auteur étudie l'action des basses températures d'immersion dans l'air liquide sur certains

aciers au nickel. L'addition au fer, en proportions croissantes, du nickel, du manganèse ou du carbone, séparément ou ensemble, abaisse progressivement les points de transformation du fer. Avec une proportion convenable de corps ajoutés, les aciers obtenus ne sont pas du tout transformés : le fer y garde, à la temp. ordinaire, la même forme moléculaire non magnétique et relativement dense qu'il possède normalement au-dessus de 860° ; mais, à une temp. plus basse, ces transformations restent possibles, du moins partiellement : le magnétisme apparaît, la densité diminue, la dureté augmente.

En élevant davantage encore la proportion des corps ci-dessus, il arrive un moment où l'acier n'est plus transformable, même dans l'air liquide.

G. ANDRÉ.

Sur l'acide diisoamylacétique; H. FOURNIER (*C. R.*, t. 128, p. 1288; 23.5.99). — L'auteur obtient cet acide en décomposant par la chaleur l'acide diisoamylmalonique : $(C^5H^{11})^2C(CO^2H)^2$ fondant à $147-148^{\circ}$. Pour préparer ce corps, on fait agir le bromure d'isoamyle sur le dérivé sodé de l'éther malonique, on obtient ainsi l'isoamylmalonate d'éthyle. A de l'alcool sodé on ajoute des quantités équimoléculaires d'isoamylmalonate d'éthyle et de bromure d'isoamyle. Le diisoamylmalonate d'éthyle que l'on produit ainsi est saponifié par KOH alcoolique. — L'acide diisoamylacétique $(C^5H^{11})^2CH.CO^2H$ se prépare en chauffant l'ac. diisoamylmalonique un peu au-dessus de son point de fusion; il se dégage CO^2 dès 150° , le dégagement gazeux est abondant à 160° . L'ac. diisoamylacétique est en aiguilles blanches fondant à $46-47^{\circ}$. Le diisoamylacétamide $(C^5H^{11})^2CH.COAzH^2$ se prépare par l'action de PCl^3 sur l'acide, puis décomposition du chlorure formé par l'ammoniaque; il fond à 115° .

G. ANDRÉ.

Etude de quelques dérivés oxyméthyléniques des éthers cynacétiques, E. Grégoire de BOLLEMONT (*C. R.*, t. 128, p. 1338; 29.5.99). — L'action, à 100° , du formiate d'amyle sur l'éther cyanacétique sodé sec fournit un dérivé sodique. La solution aqueuse, supposée renfermer le sel de sodium de l'éther formylcyanacétique, a été décomposée par SO^2H^2 étendu, en vue d'isoler l'éther libre. Mais, l'expérience n'ayant pas abouti, l'auteur cherche à définir cet éther par quelques-uns de ses sels bien cristallisés. C'est ainsi que l'on obtient le sel de baryum du formylcyanacétate d'amyle en traitant à chaud par $BaCl^2$ la solution aqueuse du sel sodique

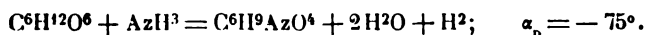
$\left(\begin{array}{l} \text{CAz} \\ \text{CHO} \\ \text{CO}^2 \cdot \text{C}^3\text{H}^{11} \end{array} \right)^2 \text{Ba}$. Il y a donc eu à la fois formation d'éther

mylcyanacétique et substitution du radical éthyle par le radical yle. Cette interprétation est confirmée par ce fait que l'action formiate d'amyle sur le cyanacétate d'amyle sodé donne, par un itement analogue, un sel de baryum identique au précédent. Le 'd'argent s'obtient par double décomposition du sel de baryum r AgAzO^3 . — *Dérivés éthoxyméthyléniques*. L'action du cyana- ate d'amyle sur l'éther orthoformique, en présence d'anhydride étique comme agent de condensation, fournit une huile bouillant :11° (H = 35 mm.), qui constitue l'éthoxyméthylèncyanacétate myle. Celui-ci, traité par Ba(OH)^2 , donne un sel de baryum iden- ue à celui obtenu en partant du formiate d'amyle et de l'éther anacétique sodé. — *Dérivés méthoxyméthyléniques*. L'ortho- miate de méthyle agit comme son homologue sur les éthers anacétiques.

G. ANDRÉ.

Dérivé ammoniacal du fructose; C. A. LOBRY de BRUYN (*D. C.*, t. 18, p. 71). — On obtient ce dérivé en dissolvant 100 à 0 gr. de lévulose dans 100 cc. d'alcool méthylique saturé d'am- niaque et en abandonnant à elle-même la solution pendant plu- urs semaines au contact de l'air. Le produit de la réaction se pose sous forme de grains amorphes ou de feuillets cristallins; rendement est de 20 gr. environ pour les quantités indiquées. i purifie par recristallisation dans l'eau.

La formation du dérivé ammoniacal a lieu d'après l'équation :



Ce corps n'est pas basique et sa stabilité est beaucoup plus ande que celle des osamines: il ne donne pas d'osazone, mais duit à chaud la liqueur de Fehling et n'est pas attaqué par l'acide oteux. L'amalgame de sodium le réduit.

En traitant le dérivé ammoniacal par l'anhydride acétique et cétate de sodium, on obtient un tétracétate qui cristallise en cons blancs, fus. à 174° $\alpha_b = -6^\circ,7$ en sol. chloroformique à 40/0.

E. E. BLAISE.

Action des alcalis sur les sucres; C. A. LOBRY de BRUYN W. Alberda VAN EKENSTEIN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 147, . Le maltose, chauffé avec KOH normale, à 100° pendant heures, donne d'abord du glucose qui se transforme à son

tour en mannose. La liqueur renferme, en outre, un produit non fermentescible qui hydrolysé par un acide étendu, fournit du glucose.

Le melibiose, comme le lactose, donne, dans les mêmes conditions, du galactose, mais les auteurs n'ont pu mettre en évidence la formation de glucose. Il semble se former, comme dans le cas du maltose, un anhydride du glucose qui, par hydrolyse, régénère celui-ci.

E. E. BLAISE.

Dérivés benzaliques d'alcools polyatomiques ; C. A. LOBBY de BRUYN et W. Alberda VAN EKENSTEIN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 150). — Tableau des constantes des combinaisons benzaliques dérivées des alcools suivants : érythrite, arabite, adonite, xylite, rhamnite, d.-sorbit, mannite, l.-idite, d.-talite, dulcité, perséite. De ces combinaisons, seule, la dibenzalrhamnite est nouvelle ; elle fond à 203° ; $\alpha_D = -55^\circ$.

E. E. BLAISE.

Vitesse de substitution des groupes nitrés dans l'o.- et le p.-dinitrobenzène ; A. STEGER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 19). Il s'agit ici de la substitution d'un groupe AzO^2 par un méthoxyle ou un éthoxyle. La réaction la plus lente est celle du méthylate de sodium sur l'o.-dinitrobenzène, et la plus rapide, celle de l'éthylate de sodium sur le dérivé para. Le coefficient de température est toujours voisin de 2, mais un peu plus grand pour le paradinitrobenzène. Le rapport des vitesses de réaction des deux dérivés dinitrés diffère suivant l'alcoolate employé ; pour l'éthylate de sodium, ce rapport varie de $\frac{1}{8,1}$ à $\frac{1}{9,5}$, et pour le méthylate de sodium, de $\frac{1}{2,6}$ à $\frac{1}{3,6}$. Le rapport entre les vitesses de réaction du méthylate et de l'éthylate alcalins sur l'o.-dinitrobenzène est de $\frac{2}{3}$; il est de $\frac{1}{5}$ pour le dérivé p.

Enfin, les constantes observées ne sont pas modifiées par la dilution ni par l'introduction d'un sel alcalin (azotite ou acétate) : elles sont donc indépendantes du degré d'ionisation.

E. E. BLAISE.

Influence de l'eau sur la vitesse de réaction des méthylate et éthylate de sodium sur l'o.-dinitrobenzène ; C. A. LOBBY de BRUYN et A. STEGER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 41 ; voir le mémoire précédent). — L'addition d'eau diminue la vitesse de

réaction de l'éthylate alcalin et augmente, au contraire, celle du méthylate.

En même temps se forment de très faibles quantités de nitrophénolates et le rapport entre les quantités de nitrophénéthol (ou nitranisol) et de nitrophénolate formés est constant jusqu'à une dilution de 50 0/0. Ce rapport est aussi celui qui existe entre les poids d'éthylate de sodium et de soude qui existent dans la liqueur; dans l'alcool éthylique à 50 0/0, on a pour 20 mol. C^7H^5ONa 1 mol. $NaOH$. En solution méthylalcoolique de même concentration, ce rapport est encore plus élevé.

E. E. BLAISE.

Combinaisons mixtes de la phénylhydrazine et d'une autre base organique avec les sels métalliques; J. MOITESSIER (C. R., t. 128, p. 1336; 29.5.99). — Certaines combinaisons de sels métalliques avec la phénylhydrazine peuvent s'unir à de nouvelles molécules de cette base: il se produit des combinaisons plus riches en phénylhydrazine; ces combinaisons peuvent aussi s'unir à d'autres bases organiques et fournir ainsi des combinaisons mixtes. De semblables combinaisons se forment aussi par l'action simultanée de la phénylhydrazine et d'une autre base organique sur des sels métalliques.

L'auteur décrit les combinaisons suivantes:

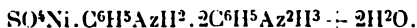
Iodure de zinc aniline-phénylhydrazinique:



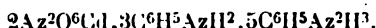
Bromure:



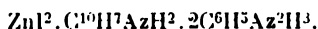
Sulfate de nickel aniline-phénylhydrazinique:



Azotate de cadmium aniline-phénylhydrazinique:



Iodure de zinc α -naphtylamine-phénylhydrazinique:



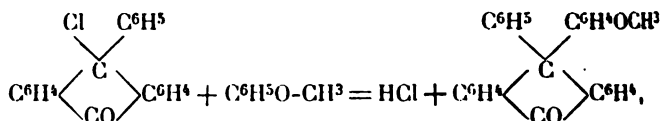
Iodure de zinc β -naphtylamine-phénylhydrazinique:



G. ANDRÉ.

Étude de quelques diphénylanthrone substituées; L. TÉTRY (C. R., t. 128, p. 1406; 5.6.99). — *Méthoxydiphénylanthrone*. — Elle s'obtient par condensation de l'anisol avec le chlorure de phé-

nyloxanthranol en présence de AlCl_3 :



prismes incolores fondant à 180-181°.

Ethoxydiphénylanthone. — S'obtient comme le produit précédent en remplaçant l'anisol par le phénétol. Fond à 159-160°.

Diméthylamidodiphénylanthranone. — S'obtient en condensant la diméthylaniline avec le chlorure de phényloxanthranol en présence de AlCl_3 . Fond à 215°.

Diéthylamidodiphénylanthranone. — En condensant la diéthylaniline avec le chlorure de phényloxanthranol. Fond. à 194-195°.

G. ANDRÉ.

Sur les pectines; Em. BOURQUELOT (*C. R.*, t. 127, p. 1241: 15.5.99). — L'auteur a examiné cinq pectines (pectines de *gentiane*, de *pétales de roses*, de *coing*, de *cynorrhodon*, de *groseille à maquereau*). Contrairement à ce qu'avait indiqué Frémy, ces pectines ont le pouvoir rotatoire, elles sont dextrogyres, mais avec des valeurs très variables. Toutes fournissent de l'arabinose par hydrolyse avec SO^4H^2 étendu; oxydées par AzO^3H , elles donnent de l'ac. mucique. — Ces pectines peuvent être hydrolysées par un ferment soluble nouveau, la *pectinase*, accompagnant l'amylase dans l'orge germée. Si on ajoute de la pectinase (sous forme de macération de malt) à une solution aqueuse de pectine et qu'on laisse en contact un temps suffisant, la solution ne coagule plus par la *pectase*; il se forme, de plus, une certaine quantité de sucre réducteur. La solution de pectine étant d'abord coagulée par la pectase, si l'on vient à traiter ensuite le coagulum par la pectinase, ce coagulum disparaît peu à peu et il se forme encore du sucre réducteur. G. ANDRÉ.

Sur la chitosamine; C. A. LOBRY de BRUYN et W. Alberda VAN EKENSTEIN (*R. tr. ch. P. B.*, t. 18, p. 77). — Lorsqu'on traite la chitine des crustacés ou des insectes par l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorhydrate de chitosamine. Celui-ci, traité par le méthylate de sodium donne, après séparation de NaCl , un précipité cristallin de chitosamine libre. La chitosamine fond à 105-110° et répond à la formule $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{AzO}^5$; $\alpha_D = +44^\circ$. Cette base s'altère spontanément sous l'influence du temps, à l'état sec ou dissous, en donnant un composé identique à la combinaison am-

noniacale du fructose; en même temps se dégage de l'aminoniaque et se forment au moins deux autres sucres, dont l'un serait le l.-glucose.

Le chlorhydrate de chitosamine chauffé avec de l'acétate de sodium et de l'aldéhyde acétique, donne un mélange de deux entacétates, l'un α , peu soluble, fusible à $183^{\circ},5$; l'autre β , plus ol., fus. à 133° .

E. E. BLAISE.

Sur l'activité du manganèse par rapport à la phosphorescence du sulfure de strontium; Jose Rodriguez MOURELO (*C. R.*, t. 128, p. 1239; 15.5.99). — Partant de faits constatés antérieurement par M. Lecoq de Boisbaudran, l'auteur étudie les actions composées manganeeux sur les sulfures de strontium phosphorescents. Il fait des mélanges intimes de $\text{CO}_3\text{Sr} + \text{S}$ avec de très petites quantités de CO_3Mn qu'il chauffe au rouge vif. La masse obtenue après le chauffage est d'un blanc grisâtre : exposée pendant quelques secondes à la lumière, elle offre dans l'obscurité une phosphorescence d'un vert très clair, différente de celle offerte par les sulfures de strontium déjà décrits par l'auteur. G. ANDRÉ.

Séparation et dosage de traces de brome en présence d'un très grand excès de chlorure; H. BAUBIGNY (*C. R.*, t. 128, p. 1236; 15.5.99). — L'auteur a signalé récemment (*C. R.*, t. 128, p. 1160) que, grâce aux petites quantités de chlore formé lors du traitement à froid d'une solution concentrée de chlorure par le mélange $\text{KMnO}_4 + \text{SO}_4\text{Cu}$, on parvenait à éliminer plus rapidement les traces de brome contenues dans le chlorure : le dosage était ainsi rendu plus rapide malgré même la nécessité d'une double distillation. M. Baubigny pense qu'il est préférable de substituer à l'emploi du mélange oxydant celui d'un peu de chlore en quantité suffisante pour déplacer le brome, mais limitée, afin de permettre le traitement ultérieur de la solution alcaline dans laquelle se trouvent le brome et l'excès de chlore. On y parvient en ajoutant à la solution saline KMnO_4 (10 0/0 du poids du sel), puis de l'ac. chlorhydrique en quantité déterminée par des essais préalables et capable de décomposer quelques milligrammes de bromure. On ferme l'appareil, on agite et on adapte le condensateur; on chauffe au bain-marie et on fait passer un courant d'air pour entraîner le brome et le chlore libres.

L'auteur a pu déceler par ce procédé la présence de traces de bromure dans le sel marin.

G. ANDRÉ.

Fluor dans quelques eaux minérales. Eaux fluorées; Charles LEPIERRE (*C. R.*, t. 128, p. 1289; 23.5.99). — L'auteur, s'élevant contre les assertions de M. Parmentier, lequel semble ne pas admettre la présence de composés fluorés dans les eaux minérales, rappelle que le fluor a été rencontré par divers chimistes, tant dans certaines eaux françaises que dans des eaux étrangères. Il est des eaux minérales, assez rares sans doute, qui sont relativement *très riches* en fluorures : telle l'eau de Gerez (nord du Portugal), laquelle renfermerait par litre 22 à 25 milligrammes de fluorure alcalin (de sodium probablement).

G. ANDRÉ.

Sur l'attaque des silicates par le gaz sulfhydrique; P. DIDIER (*C. R.*, t. 128, p. 1286; 23.5.99). — H_2S , à temp. élevée, agit sur la plupart des silicates et les transforme partiellement en sulfures. L'auteur opère dans un tube de porcelaine, vers $1,400^\circ$, sur des échantillons passés au tamis 60, et avec des nacelles de porcelaine ou, mieux encore, de charbon. — Au point de vue qui nous occupe, les silicates se divisent en 3 groupes; les métaux qu'ils renferment peuvent s'isoler, à l'état de sulfures, par volatilisation ou cristallisation, tel le cas des silicates de zinc et de plomb (*Sidot*). Les sulfures formés peuvent être fixes et attaquables seulement par les agents qui détruisent aussi le silicate; dans ce cas, la séparation des produits est difficile. Un troisième groupe intermédiaire correspond à des sulfures se distinguant nettement par leur couleur, leur solubilité dans les acides faibles, etc. Les silicates naturels se rattachent généralement aux deux derniers groupes; ici, la réaction de H_2S est toujours incomplète, les sulfures formés recouvrent la matière primitive d'une couche protectrice qu'il faut désagréger mécaniquement ou détruire chimiquement. — Les expériences de l'auteur ont porté sur les silicates suivants : péridots, célite naturelle, jeffersonite, amiante, lépidomélane. On estime par pesée le gain en soufre et traite le résidu par H_2O , $C_2H_4O_2$, HCl . Dans la plupart de ces expériences, il se produit une petite quantité d'ac. sulfurique. Une partie de la silice mise en liberté est réduite et entraînée; la couche noire qui se forme présente les caractères du silicium ou de certains de ses composés.

G. ANDRÉ.

Sur le dosage du phosphore d'hydrogène dans les mélanges gazeux; A. JOANNIS (*C. R.*, t. 128, p. 1322; 29.5.99). — Si on met en présence de 2 mol. $CuSO_4$ en solution un mélange contenant 2 mol. PH_3 , on remarque que, au début, l'absorption est insensible, puis la dissolution verdit; il se fait une couche brune, puis

un ppté noir : alors l'absorption devient rapide par agitation et on reconnaît que les 2 mol. CuSO^4 ont absorbé 1 mol. 5 PH^3 . Il reste un excès de ce gaz. Le volume du gaz restant augmente ensuite assez rapidement ; il se dégage PH^3 sensiblement pur (0 mol. 5). L'addition d'une nouvelle dose de CuSO^4 absorbe immédiatement par agitation le PH^3 restant. Si, dès le début, on fait usage d'une quantité suffisante de CuSO^4 (plus de 2 mol. pour 1 mol. PH^3), le gaz est absorbé totalement sans qu'il se dégage de gaz ultérieurement. On devra donc employer immédiatement en excès CuSO^4 pour avoir des dosages exacts de phosphure d'hydrogène.

La quantité de PH^3 (1,5 mol.) primitivement absorbée par 2 mol. CuSO^4 indique la formation d'un composé très instable, facilement destructible avec dégagement de PH^3 , et de traces d'hydrogène et formation du corps $\text{P}^2\text{Cu}^3.\text{H}^2\text{O}$ décrit par Rubénovitch.

L'auteur étudiant ensuite l'absorption, en présence de CuSO^4 , de mélanges gazeux de PH^3 avec l'un des gaz suivants : CO , C^2H^2 , O , C^2H^4 , arrive à cette conclusion que CuSO^4 ne peut être employé pour doser PH^3 dans ces mélanges qu'en l'absence des gaz absorbables par les sels cuivreux : on devra alors employer, dès le début, une dose suffisante de réactif (plus de 2 mol. CuSO^4 pour 1 mol. PH^3).

G. ANDRÉ.

Séparation et dosage de traces de chlore en présence d'un très grand excès de bromure; H. BAUBIGNY (*C. R.*, t. 128, p. 1326; 29.5.99). — L'auteur, employant la méthode de décomposition des bromures qu'il a indiquée antérieurement avec M. P. Rivals (*C. R.*, t. 128, p. 975) (action sur un bromure d'un mélange de KMnO^4 et de CuSO^4) montre que les échantillons commerciaux de bromure de potassium réputés purs, contiennent toujours des traces de chlorure. Pour avoir un bromure exempt de chlore, il faut partir du brome pur. — Les détails que donne M. Baubigny à cet égard sont à lire dans l'original.

G. ANDRÉ.

Asphyxie spontanée et production d'alcool dans les tissus profonds des tiges ligneuses poussant dans les conditions naturelles; Henri DEVAUX (*C. R.*, t. 128, p. 1316; 25.5.99).

— L'atmosphère interne des tiges des plantes ligneuses est souvent pauvre en oxygène; comme la respiration s'accroît avec la température, il faut s'attendre à voir, à une temp. de 35° par exemple, la dose d'oxygène s'abaisser énormément : c'est ce qu'a constaté l'auteur. Dans ce cas, l'augmentation considérable du rapport $\frac{\text{CO}^2}{\text{O}}$

indique la production accessoire de CO^2 , lequel ne peut provenir que d'une fermentation propre, d'une décomposition du sucre des cellules vivantes luttant contre l'asphyxie. L'auteur a donc recherché et trouvé la présence corrélatrice de l'alcool dans des tiges de plantes ligneuses diverses qu'il laissait à l'étuve pendant un et plusieurs jours, et qu'il distillait avec de l'eau après les avoir débarrassées en menus copeaux. Cette asphyxie partielle existe d'ailleurs encore à la temp. ordinaire.

G. ANDRÉ.

Remarques sur la formation de l'alcool et de l'acide carbonique et sur l'absorption de l'oxygène par les tissus des plantes; BERTHELOT (*C. R.*, t. 128, p. 1366; 5.6.99). — A propos de la communication récente de M. H. Devaux sur la présence de l'alcool dans les tissus végétaux, l'auteur, d'après des expériences antérieures, rappelle que lorsqu'on veut rechercher ce composé dans des organes séparés d'une plante, il convient de détacher ceux-ci de la plante entière vivante dans un espace de temps très court et quelques minutes au plus avant d'atteindre la temp. de distillation. D'ailleurs, le dégagement de CO^2 qui accompagne l'alcool ne suit pas une marche corrélatrice de cette production d'alcool, CO^2 pouvant continuer à se dégager pendant plusieurs heures (au sein d'un courant d'hydrogène). En suivant les précautions indiquées ci-dessus et opérant sur 10 kilog. de feuilles de *condrier*, on a pu isoler de l'alcool éthylique sensiblement pur, lequel renfermait cependant une petite dose d'alcools supérieurs. La pureté de $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ a été vérifiée par sa transformation en éthylène dont on a fait l'analyse eudiométrique : c'est là le seul procédé correct qu'il faille employer. L'auteur insiste sur ce fait que l'ac. carbonique et les carbonates contenus dans les végétaux peuvent prendre naissance à la fois par fermentation alcoolique et dans des réactions indépendantes des fermentations. Aussi, le rapport $\frac{\text{CO}^2}{\text{O}}$ peut-il être modifié, tantôt dans un sens et tantôt dans l'autre, et les conclusions qui attribueraient ces variations à la formation d'un principe unique, tel que l'alcool, seraient incertaines.

G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 JUILLET 1899.

Présidence de M. HANRIOT.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Le compte rendu des finances est adopté.

Est proposé pour être membre résident :

M. Georges TANRET, licencié ès sciences, 14, rue d'Alger, présenté par MM. MAQUENNE et WYROUBOFF.

M. LABBÉ a déposé un pli cacheté le 13 juillet 1899.

M. URBAIN a déposé un pli cacheté à la date du 24 juillet.

MM. COMBES et GRINER ont déposé un pli cacheté le 28 juillet 1899.

M. NAEGELI a déposé deux plis cachetés (n° 3 et 4) le 20 juillet.

M. BIDET a déposé un pli cacheté à la date du 28 juillet.

MM. MOUREU et DELANGE ont déposé un pli cacheté à la date du juillet.

M. CHARON a demandé l'ouverture du pli cacheté déposé le 24 mars 99 portant le n° 107 du registre à souche.

M. HANRIOT annonce la mort de M. TERREIL, qui fut chef des travaux chimiques au laboratoire du Muséum depuis sa fondation qu'à sa fermeture. La Société a reçu trop tardivement la nouvelle de sa mort pour pouvoir se faire représenter à ses obsèques.

La Bibliothèque a reçu :

Une Notice sur un projet d'établissement d'un système mètre-mme-jour, de J. de Rey-Pailhade;

Les Annales scientifiques de l'école normale supérieure;

SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. XXI, 1899. — Mémoires.

Les *Tables générales du cours de physique de l'École polytechnique*, de Jamin;

Les *Annales de la brasserie et de la distillerie*, de Fernbach;

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*;

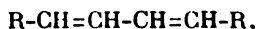
Le *Journal de mathématiques pures et appliquées*, de M. J. Liouville.

M. HANRIOT présente une note de M. Gautier « sur la répartition de l'iode dans l'eau de mer et sur la densité de cette eau à diverses profondeurs ».

M. CHARON a ouvert un pli cacheté déposé par lui le 24 mars 1899.

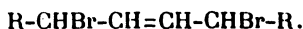
Dans ce pli il signale la généralité du fait suivant :

Lorsque l'on sature partiellement deux doubles liaisons éthyléniques voisines dans les composés de la forme



il y a déplacement de la double liaison et formation du dérivé symétrique.

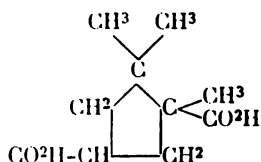
En bromant partiellement, on obtient par exemple :



M. Charon signale un certain nombre de cas où la réaction se passe d'une manière identique. Il en résulte qu'il était sur le même sujet que M. Johannes Thiele et qu'il a reconnu en même temps que celui-ci la généralité de la réaction précédente.

Les composés sur lesquels il a opéré diffèrent de ceux de M. Thiele, il donnera le détail de ses expériences dans une série de communications prochaines.

M. BLANC montre que les expériences sur lesquelles M. W. H. Perkin jun. (1) a basé sa nouvelle formule de l'acide camphorique



sont entachées d'erreur.

1° L'acide isolauronolique est réellement inactif. En tous cas, il ne peut être que racémique; lorsque l'on traite l'anhydride

(1) *Chem. Soc.*, t. 73, p. 815.

émocamphorique par le chlorure d'aluminium, on obtient un produit identique avec l'acide isolauronolique dérivé de l'anhydride camphorique droit α . Par conséquent, les pouvoirs rotatoires donnés par M. Perkin pour les éthers éthyl et méthylisolauronolique n'ont aucune signification.

2° L'oxydation manganique de l'acide isolauronolique $C^9H^{12}O^3$ donne les acides α -diméthylsuccinique et oxalique sans trace d'acide diméthylhexanonolique.

3° L'acide dihydro-isolauronolique n'est pas un acide alcool, mais un acide cétonique qui donne une oxime (f. à 210°) et une semicarbazone (f. à 229°). Cet acide cétonique, réduit par le sodium et l'alcool, donne un oxyacide $C^9H^{10}O^3$ (f. à 153°) qui se convertit en lactone $C^9H^{14}O^2$ (f. à $53-54^\circ$).

M. Blanc conclut que, après ces expériences, la formule de M. Perkin ne possède plus aucune espèce de chance d'exactitude.

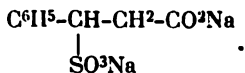
M. GUERBET a fait réagir sur le formamide, l'acétamide, le benzanilide, l'hydrogène, naissant de l'action du sodium sur l'alcool éthylique bouillant. Il a obtenu la transformation de ces amides respectivement en méthylamine, éthylamine, benzylamine. Il pense que cette méthode de formation des amines est susceptible de généralisation et poursuit ses études dans cette voie.

M. PONSOR donne quelques explications relatives à son dernier mémoire; il constate qu'il y a un empirisme regrettable dans la détermination du poids moléculaire par la cryoscopie et qu'une étude complète des anomalies serait très utile.

M. GEORGES LEMOINE a étudié l'action du magnésium et de l'aluminium sur leurs solutions salines. Il se dégage de l'hydrogène en quantité beaucoup plus grande que celle qui correspondrait au métal en solution. Il y a donc une action de présence, dont la première origine est la décomposition partielle, si faible qu'elle soit, de ces sels par l'eau. Il en résulte que dans l'action d'un acide sur l'excès de ces métaux, le premier dégagement gazeux est suivi d'un autre, souvent très long, dû à l'action de présence du sel produit.

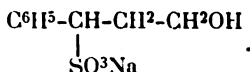
MM. CH. et G. TANRET ont vu que la xanthorhamnine, hydrolysée par l'acide sulfurique étendu donne, non pas du rhamnose pur, comme on le croyait jusqu'ici, mais un mélange de 1 p. de galactose et 2 p. de rhamnose. Or ces deux sucres sont eux-mêmes les produits de hydratation d'un polysaccharide dont l'étude sera présentée dans la prochaine séance.

M. LABBÉ a étudié l'action des bisulfites alcalins sur les composés à liaison éthylnique. M. F. Tiemann [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 22, p. 196] a déterminé avec précision cette action dans le cas des aldéhydes. La fixation sur les autres fonctions ne s'effectue pas à froid, par agitation. Les corps à fonction acide fixent à chaud, assez facilement, une molécule de sulfite acide. On a préparé ainsi le sel de sodium de l'acide hydrosulfocinnamique répondant à la formule :



La solution d'acide cinnamique à froid dans une dissolution de sulfite neutre additionnée de bicarbonate de sodium ne donne pas ce produit en quantité appréciable.

La fixation est beaucoup plus difficile à effectuer sur la double liaison d'un corps à fonction alcoolique. Cependant l'alcool cinnamyl-lique chauffé à l'ébullition 8-10 heures au réfrigérant ascendant avec une solution de bisulfite exempte d'acide libre se dissout partiellement et, du produit de la réaction, on peut isoler, par traitements répétés à l'alcool, un sel blanc extrêmement déliquescent qui, d'après l'analyse, est le phène-propanol-hydrosulfonate de sodium :



Les alcools terpéniques comme le géraniol et le citronnellol réagissent aussi avec difficulté dans les mêmes conditions. L'auteur espère décrire leurs combinaisons avec le bisulfite dans une prochaine communication.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 27 JUILLET 1899.

Présidence de M. HALLER.

M. HALLER a observé qu'en traitant du bornéol sodé droit ou gauche par les aldéhydes benzoïque, méthylsalicylique, anisique et pipéronylique, on obtient respectivement les benzylidène, méthylsalicylidène, anisylidène et pipéronylidène camphres. La for-

mation de ces combinaisons, qui ont des propriétés identiques à celles que possèdent les mêmes composés obtenus dans l'action des aldéhydes sur le camphre sodé, ferait supposer que, dans cette dernière réaction, c'est le bornéol sodé qui intervient dans la réaction et non le camphre sodé. On pourrait aussi admettre que les aldéhydes aromatiques agissent comme réducteurs sur le bornéol sodé et qu'il se produit ensuite du camphre sodé, sur lequel l'excédent d'aldéhyde agit ensuite dans le sens déjà supposé. Cette étude sera continuée sur d'autres alcools primaires, secondaires et tertiaires.

M. KLOSS en faisant réagir à 100° l'isocyanate de phényle sur l'acide diphenylbenzoylpropionique a obtenu, en même temps que de la diphenylurée, un anhydride interne qui n'est autre que la triphénylcrotolactone de Japp et Klingemann $\text{C}^6\text{H}_5\text{-C=CH-C(C}^6\text{H}_5)_2\text{-CO-O}$.

L'anilide de cet acide n'a pu être préparée par la méthode générale (chauffage avec de l'aniline à 150-180°). Il se forme, dans ces conditions, qu'on parte de l'acide ou de son olide, de la tétraphénylpyrrolone $\text{C}^6\text{H}_5\text{-C=CH-C(C}^6\text{H}_5)_2\text{-CO-Az-C}^6\text{H}_5$ qui, cristallisée dans

le benzène, retient une molécule de benzène de cristallisation. Au sein de l'alcool, ce dérivé se dédouble, dans certaines conditions encore mal établies, en deux modifications, l'une hexagonale, peu abondante, fondant à 123-124°, l'autre, clinorhombique, fondant à 133-134°.

M. TÉTRY a condensé le chlorure de phényloxanthranol avec l'éthylbenzylaniline, la naphthaline, l' α -méthoxynaphtaline, le phénol, en présence du chlorure d'aluminium, puis le chlorure de phényloxanthranol avec l'aniline et a obtenu : l'éthylbenzylamido-diphénylanthrone, la naphtylphénylanthrone, l' α -méthoxynaphtyl-

phénylanthrone, c'est-à-dire $\text{C}^6\text{H}_4\text{<}\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{C}^6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}\text{>C}^6\text{H}_4$ ou $\text{R=C}^6\text{H}_5\text{Az}<\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}_7 \end{array}$, C^{10}H_8 et $\text{C}^{10}\text{H}_7\text{OCH}_3$ α ; puis l'éther phénolique de la phénylan-

throne $\text{C}^6\text{H}_4\text{<}\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \quad \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}\text{>C}^6\text{H}_4$ et la phénylphénylamidoanthrone, de

formule $\text{C}^6\text{H}_4\text{<}\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \quad \text{AzHC}^6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}\text{>C}^6\text{H}_4$.

MM. HALLER et MULLER ont déterminé les volumes moléculaires d'une série de composés du camphre en solution dans le toluène. Etendant à ces solutions la méthode de M. Traube, ils ont réussi à fixer la valeur de la contraction due à la présence du noyau camphre. La connaissance de ce nombre permettra désormais de décider si dans les dérivés du camphre on a affaire à un ou plusieurs noyaux. Les auteurs comptent appliquer prochainement la méthode à un certain nombre de dérivés nouveaux.

M. ARTH a repris et complété ses expériences sur la dissolution d'une anode de fer dans une solution d'acétate de soude et d'acide acétique, pour constater la formation du sel ferrique et du sel ferreux, suivant les circonstances. Il reste cependant encore à déterminer les causes et les moments précis des changements de régime observés.

M. HELD décrit un appareil destiné à doser facilement l'acide carbonique libre ou combiné dans les eaux minérales.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 165. — Variations des eaux de mer, et particulièrement de leurs composés iodés, avec la profondeur; par M. Armand GAUTIER.

L'eau puisée à la surface de l'Océan Atlantique, ne contient pas trace d'iodures ou d'iodates (1). La totalité de l'iode s'y trouve sous forme de matériaux de nature complexe (2), et cet élément n'y devient sensible qu'après fusion du résidu de l'eau à la potasse. Je rappelle que j'ai trouvé pour l'eau prise à l'entrée de la Manche, à 40 kilomètres en mer :

Iode par litre d'eau.	Iode minéral.....	0,000
	Iode retenu par le filtre de biscuit (êtres organisés, etc.).....	0,520
	Iode latent des combinaisons solubles complexes.	1,820
Total par litre.....		2,32

(1) Voir mon mémoire *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 563.

(2) Ces combinaisons sont en tout ou partie organiques; mais je réserve le point de savoir si l'on y trouve, mélangées ou faiblement unies, des iodosulfates ou iodophosphates calcaires.

Je viens de faire les mêmes constatations pour l'eau de la Méditerranée prise à la surface, dans le golfe du Lion, à 11 kilomètres des côtes, vis-à-vis le rocher de Monaco. J'y ai trouvé :

de par litre d'eau.	Iode minéral.....	^{mgr} 0,000
	Iode retenu par le filtre de biscuit (êtres organisés, matière gélatineuse, etc.).....	0,286
	Iode de combinaisons solubles complexes.....	1,960
Total par litre.....		2,241

Ces résultats établissent que :

1° L'eau de mer prise à la surface, en deux mers déjà éloignées, possède à peu près la même teneur en iode total, pourvu qu'elle ait recueillie loin des embouchures de fleuves et par beau temps continu.

2° Dans les eaux de la Méditerranée, aussi bien que dans celles de l'Océan, on ne trouve pas trace d'iodures ni d'iodates si ces eaux ont été recueillies à la surface ou à quelques mètres au-dessous.

3° Dans les eaux de mer l'iode est contenu, à la surface, partie à l'état insoluble et organisé, partie à l'état soluble; dans ce cas, fait partie de combinaisons complexes, partiellement ou totalement organiques, azotées phosphorées et dialysables.

La nature de ces combinaisons iodées solubles mériterait une étude approfondie que j'ai commencée. Mais elle n'est pas sans difficultés. Les matières iodées disparaissent de l'eau de mer quand on la concentre. Les eaux que j'ai recueillies dans les marais salants, spontanément évaporées à l'air et marquant 24° B., en contiennent plus la moindre trace d'iode minéral ou organique. Il y persistait encore une faible quantité de phosphates; mais la matière s'était entièrement précipitée, entraînant peut-être avec elle la matière iodée.

Quelle que soit la nature de cette substance iodée complexe, j'ai pensé que venu des profondeurs et primitivement contenu dans les roches primitives, puis dans les eaux de l'Océan, sous forme minérale, l'iode, lorsqu'il arrive dans les régions de la mer, riches en êtres vivants aptes à l'assimiler, y passe totalement ou partiellement à l'état organique. Ce phénomène qui fait ainsi disparaître l'iode minéral doit arriver à son maximum dans les régions du plankton où pénètre la lumière, et diminuer, sans s'annuler entièrement peut-être, dans les régions inférieures plongées dans l'obscurité absolue. Si les choses se passent bien ainsi, on peut espérer retrouver dans les couches de 400 à 500 mètres de pro-

fondeur et au-dessous, où n'existent plus d'algues, et seulement quelques autres rares êtres vivants, l'iode sous sa forme primitive, c'est-à-dire minérale.

Pour soumettre cette déduction au contrôle de l'expérience, j'ai recouru d'abord aux eaux de la mer Méditerranée dont la température est presque invariable à toute hauteur (13° environ) et où l'on constate, au-dessous de 300 mètres un repos complet, de sorte qu'aucun courant n'y mélange les couches.

Pour recueillir ces eaux, je me suis adressé à l'extrême obligeance de S. A. S. le prince de Monaco, dont on connaît le zèle éclairé et la compétence pour tout ce qui touche à l'Océanographie. Il a bien voulu me faire faire des puisements d'eau à diverses profondeurs. Ils furent faits le 10 mai dernier, par beau temps continu, à 11 kilomètres de la côte, au droit de Monaco. Quatre échantillons de 2 litres d'eau furent pris sur une même verticale : 1° à 0^m,50 au-dessous de la surface ; 2° à 780 m. ; 3° à 880 m. ; enfin, à 980 m. de profondeur où l'on toucha le fond formé d'une argile sableuse roussâtre.

Pour se rendre compte d'abord de l'influence que peuvent avoir sur l'eau et particulièrement sur ses composées iodées les êtres vivants qui l'habitent, il convenait de mesurer leur masse, et au besoin, de déterminer la nature de ceux qui pouvant encore se trouver au-dessous de la région proprement dite du plankton. Dans ce but, les 2 litres d'eau puisés à 780 mètres furent additionnés dès leur sortie de la mer de 1/50° de formol, substance qui fixe aussitôt les plasmas et matériaux vivants dans l'état où ils se trouvent et qui permet ainsi de les recueillir et de constater au microscope l'état où ils se trouvaient au moment de cette sorte d'embaumement. Les eaux de 780 mètres ainsi formolisées furent laissées en repos 12 jours à la cave, pour faire déposer tout ce qui était en suspension, puis siphonnées soigneusement, et les dernières couches du dépôt furent enfin versées dans un tube de verre de 1 mètre de long, effilé et fermé par le bout. Elles y séjournèrent encore 10 jours. Les couches inférieures furent centrifugées et le dépôt fut enfin recueilli sans avoir ainsi subi aucune filtration. Il ne représentait pas, pour 2 litres, 1/15° de milligramme. Il fut examiné au microscope et reconnu ne contenir aucune algue vivante. On le trouva composé surtout d'esquilles ou lamelles minérales (quartz), de débris de carapaces chitineuses, jaunes et brunes, paraissant avoir appartenu à des articulés, de masses informes ayant l'aspect de protoplasmes devenus granuleux, huileux, décolorés, de quelques spicules d'éponges ; on y

va 3 à 4 carapaces siliceuses de diatomées, quelques-unes
ies, une coquille de foraminifère, quelques bactéries; enfin,
petit crustacé copepode vivant au moment de la capture et
nt environ 0^{mm},15 d'après la mesure de son volume. En un
à 780 mètres de profondeur (en faisant abstraction de ce petit
tacé) on ne trouve plus en fait d'êtres vivants que quelques
rars protozoaires et bactéries, représentant une proportion
me, 1/10^e au plus, des débris qu'ils accompagnent et qui
mêmes forment un poids total ne dépassant pas 1/30^e de mil-
mme par litre d'eau (1). Dans cette appréciation n'est pas
prise la petite quantité de matière glaireuse de nature inconnue
rrête aussi le filtre de biscuit et que nous avons trouvé dans
er à toute profondeur. Nous y reviendrons.

absence totale des algues microscopiques et la très faible
se des autres êtres vivants ainsi établie à ce niveau de
mètres et *a fortiori* au-dessous, il était intéressant de constater
luence que peut avoir la disparition de ces êtres vivants sur la
position de l'eau de mer, surtout au point de vue de la varia-
des composés iodés.

ous avons donc examiné comparativement avec celles de la
ace les eaux puisées à 880 et à 980 mètres. Ces échantillons
roduits dès leur puisement dans des flacons de verre à l'émeri
lavés à l'eau distillée, furent ensuite conservés à l'obscurité
qu'à leur analyse pour éviter les modifications que pouvait leur
subir la lumière. On examina ces eaux au point de vue :
1^o de leur densité; 2^o du poids de rendu sec; 3^o de leur chlore,
me et iode total; 4^o de leur richesse en iode et de la nature de
s composés iodés.

ensité aux diverses profondeurs. — Elle fut prise à 4^o et
250 cc. à la fois pour permettre une grande exactitude. On
va :

	Densité.	Poids du litre à 4 ^o .
Surface.....	1,03014	1030 ⁸⁷ ,14
880 mètres.....	1,03104	1031,04
980 mètres (Fond)	1,03076	1030,76

La densité de l'eau du fond est, on le voit légèrement plus faible
celle de l'eau prise à 100 mètres au-dessus. La petite diffé-

Les êtres vivants microscopiques disparaissent rapidement dans l'eau de
quand on s'éloigne des côtes, et plus rapidement encore dans l'eau quand
s'élève en profondeur. Tolomei (*Bull. Soc. d'agriculture et de pêche*, 1899,
p. 124) a trouvé, pour 800 à 900 bactéries à la côte, 30 à 40 bactéries

rence se traduit par 0^{sr},28 en moins au litre; elle est confirmée, on va le voir, par le poids du résidu sec un peu plus faible dans le fond, à 980 mètres, qu'à 880 mètres, ainsi que par les autres dosages. Il est très probable que la mer reçoit, surtout sur les points où elle borde les hautes montagnes, comme c'est ici le cas, des eaux douces émanant des sources profondes qui viennent diminuer légèrement la densité de l'eau du fond, et qui ne se mélangent ensuite que très lentement, par diffusion, aux eaux de la mer dans ce milieu qui est entièrement au repos (1).

Résidu sec. — Il fut pris sur 10 cc. d'eau mesurée à 4°; ils furent additionnés de 0^{sr},02 de carbonate sodique sec, pour éviter la perte par dissociation à chaud. On défalqua ensuite le poids du sel ajouté. La dessiccation fut faite à 105° jusqu'à constance du poids. On trouva :

	Résidu sec par litre à 4°.
Surface.....	43.40
880 mètres.....	44.78
980 mètres (Fond).....	43.41

Ces poids sont très élevés. Les poids de sels par litre sont de 35 à 38 grammes dans l'Atlantique, Laurent a trouvé pour la Méditerranée, près Marseille, 40^{sr},7 par litre. Mais nos trois pesées se contrôlent. On remarquera encore ici la concentration un peu moindre de l'eau du fond.

Chlore-brome-iode. — La totalité de ces trois éléments donna :

	Chloro- bromiodure d'Ag par litre à 4°.	Calcul théorique du NaCl correspondant.
Surface.....	0,8579	34,92
880 mètres de profondeur....	0,8844	35,99
980 mètres (Fond).....	0,8767	35,68

Le sel marin ainsi calculé est certainement supérieur à la réalité, les chlorures alcalino-terreux étant ici transformés, par le calcul,

seulement à 50 kilomètres en mer. A 140 milles E. Fischer trouva, dans la région du Gulf-Stream, 645 germes et 100 hors de cette région (*Plankton Exped.*, 1894, Bd IV). Sur les mêmes points de la mer, mais vers 800 à 1100 mètres de profondeur, il trouva seulement 8 à 12 bactéries par centimètre cube d'eau. Par 1500 à 2500 mètres de profondeur on peut ne rien trouver de cultivable dans plusieurs centimètres cubes, même de la vase du fond, la température de l'eau du fond étant de + 2° à + 5°.

(1) M. Villeneuve-Flayosc a signalé, en effet, une de ces sources sous-marines dans le golfe de Cannes, non loin de Monaco (Voir *Élisée Reclus, la Terre*, 4^e édit., t. 2, p. 7).

le chlorure de sodium. Mais on voit encore les principaux sels les plus abondants à 880 mètres que 100 mètres plus bas.

Composés iodés.— L'eau analysée à ce point de vue, trois jours après son puisement, n'avait vu qu'un instant la lumière au moment de son transvasement. Il fallait éviter, en effet, les modifications ultérieures que les êtres vivants pouvaient, sous son influence, faire subir en particulier à ses composés iodés. Les matières en suspension, vivantes ou non, furent séparées, par filtration en pleine obscurité sur biscuit de porcelaine. On dosait ensuite l'iode sous ses trois formes, comme il a été dit dans une note antérieure. On trouva :

		Iode par litre. mgr
Surface.....	Iode retenu par le filtre de biscuit (matières glaireuses, êtres vivants, corps insolubles)...	0,286
	Iode entièrement ou partiellement organique, à l'état soluble.....	1,960
	Iode minéral (iodures, iodates, etc.).....	0,000
	Total.....	2,246
880 mètres de profondeur.	Iode retenu par le filtre de biscuit (glaires, matières organisées, etc.).....	0,100
	Iode entièrement ou partiellement organique, à l'état soluble.....	2,130
	Iode minéral (iodures, etc.).....	0,150
	Total.....	2,380
Iode retenu par le filtre de biscuit (glaires, matières organisées, etc.).....		0,065
Iode entièrement ou partiellement organique, à l'état soluble..		1,890
Iode minéral (iodure, etc.).....		0,305
Total.....		2,260

L'examen de ces nombres donne lieu aux constatations suivantes :

1° L'iode total des eaux de la Méditerranée est sensiblement constant du haut en bas de la mer. La couche intermédiaire de 380 mètres en contient toutefois une proportion un peu plus forte en rapport sans doute avec sa plus grande richesse, constatée plus haut, en matériaux salins;

2° L'eau de la Méditerranée paraît à la surface légèrement plus pauvre en iode total (2^{mg},25) que celle de l'Océan (2^{mg},40 par litre);

3° A mesure que les êtres vivants, algues ou protozoaires s'ac-

cumulent dans ces eaux, l'iode minéral des iodures et iodates diminue : de 0^{mg},305 par litre dans le fond, il passe à 0^{mg},150 à 100 mètres au-dessus ; il a totalement disparu à la surface, et probablement bien avant d'y arriver, dans les couches du plankton. Ce résultat confirme les idées *a priori* qui nous ont guidé dans ce travail ;

4° Au contraire, à mesure que l'iode organique diminue, l'iode organisé augmente lorsqu'on s'élève à partir du fond, et en même temps que s'accroît la masse des êtres vivants qui fixent cet élément ;

5° L'iode totalement ou partiellement organique, iode à l'état soluble faisant partie des matières qui traversent le filtre de biscuit, tout en paraissant dans le cas de la Méditerranée passer par un léger maximum vers 880 mètres, ne varie pas très sensiblement. Les substances desquelles cet iode dérive ne semblent donc pas provenir nécessairement des êtres vivants si nombreux à la surface si rares au contraire, comme on l'a vu, à partir de 400 mètres.

Il est tout à fait remarquable de constater l'existence à tous les niveaux, dans la Méditerranée comme dans l'Océan, de cette matière totalement ou partiellement organique soluble, aussi bien que de cette matière de consistance glaireuse que retient le filtre de biscuit. Ces deux substances, l'une et l'autre très riches en iode, et très complexes, nous les avons trouvées partout, quoique un peu moins abondantes dans les fonds. Elles méritent une étude attentive spéciale.

N° 166. — Complément à mon dernier mémoire sur les mesures cryoscopiques (1), par M. A. PONSOT.

En établissant dans ce mémoire le tableau concernant le chlorure de potassium (p. 359), il m'est arrivé, ayant sous les yeux, et sur une même feuille une copie de deux tableaux de M. Raoult sur les points de congélation des solutions de KCl et de NaCl, de remplacer les deux premiers nombres du tableau de KCl, par les deux premiers du tableau de NaCl, l'un de ces derniers ayant été d'ailleurs mal copié ou imprimé.

3°,2864 remplacé par 3°,4270 (3°,4237)

1°,6012 remplacé par 1°,6754 (1°,6754)

(1) *Bulletin* du 20 avril 1899.

Cette substitution n'entraîne aucun changement aux nombres correspondants de la colonne A, calculés avec les concentrations données par M. Raoult.

Ex. : à — 3°,2864 — concentration 7.46 0/0 ; abaissement moléculaire de M. Raoult 32.82 ; abaissement moléculaire déduit de mes mesures, pour la même concentration 32.5 ; d'où différence des abaisséments

$$(32,82 - 32,5) \times \frac{7,46}{74,5} = 0^{\circ},033,$$

à — 1°,6012 :

$$(33,24 - 33,06) \times \frac{3,59}{74,5} = 0^{\circ},0087.$$

Pour les autres abaisséments, les différences utilisées sont : 33.72 — 33.66 ; 34.12 — 33.89 ; 34.62 — 34.06 ; 35.38 — 34.15 et 35.11 — 34.17.

A — 2° et — 4° j'ai utilisé les données du premier tableau de mon mémoire (p. 358) (1).

Les nombres de cette colonne B ont été jugés « mal calculés et tous fautifs dans le même sens » on ne leur en a opposé aucun ; je viens de faire connaître les données utilisées pour les obtenir : le lecteur me rendra justice.

La substitution bien involontaire que je viens d'expliquer m'a valu cette appréciation : « M. Ponsot sait que beaucoup de lecteurs ne se donneront pas cette peine (recourir à un original) et, à leur usage il présente des chiffres de fantaisie à l'appui de sa thèse. » Je ne puis écrire ce que je pense d'un tel procédé de discussion.

En résumé, malgré quelques imperfections dans les moyens que j'ai employés pour arriver à des conclusions, je maintiens ces dernières, comme étant l'expression exacte de la vérité ; je m'en rapporte au jugement de mes savants confrères : Ils penseront, je crois, que si mes conclusions étaient inexactes, on aurait dû le démontrer à l'aide de nombres remplaçant ceux que j'ai donnés ; et ils voudront bien, je l'espère, continuer à mes travaux leur bienveillante attention (2).

(1) Au lieu de : mesurés par M. Raoult, lire : calculés par interpolation et extrapolation à l'aide des résultats de M. Raoult ; l'un des nombres (0°,066) doit être doublé.

(2) Voir : Remarque sur l'emploi des cryohydrates (C. R., 10 juillet 1899).

N° 167. — Sur la dissolution d'une anode de fer dans une solution d'acétate de sodium et d'acide acétique ; par M. G. ARTH.

On sait depuis les expériences de Renault sur les piles (*Ann. Chim. Phys.* 1867, t. 2, p. 137 à 167) qu'une électrode de fer se dissolvant dans le circuit formé sur lui-même, se dissout toujours à l'état bivalent, quel que soit l'électrolyte employé, même si celui-ci est formé de liquides oxydants, par exemple d'une solution de chlorate de potassium additionnée d'acide chlorhydrique ou bien d'eau régale étendue. Autour de l'anode on obtient en effet une gaine bleue si l'on y fait arriver une goutte d'une solution de ferri-cyanure de potassium, ce qui indique un sel ferreux ; cette réaction pouvant d'ailleurs ne plus se produire à une certaine distance de l'électrode par l'influence de l'action oxydante du liquide employé.

Il semble que les choses ne se passent pas toujours ainsi, au moins dans des conditions spéciales et quand l'anode de fer est soumise à l'action d'un courant produit en dehors de la cellule où elle se dissout. Voici comment étaient disposées les expériences qui fournissent d'autres résultats :

Une lame de fer *f*, aussi pur que possible (long. 50 mm., larg. 12 à 15 mm. et épaisseur 2 mm. environ, est suspendue par l'intermédiaire d'un fil de platine au centre d'un cylindre de platine de même hauteur à peu près et d'un diamètre de 35 mm. environ. Le tout est plongé dans un gobelet d'une hauteur de 15 cm. rempli d'une solution d'acétate de sodium additionnée d'acide acétique (habituellement 50 gr. d'acétate crist. et 50 gr. d'acide cristallisable dans un litre). — La lame de fer communique avec le pôle positif et le cylindre de platine avec le pôle négatif d'une batterie d'accumulateurs. Un ampère-mètre et un rhéostat se trouvent sur le circuit et un volt-mètre est placé en dérivation sur les bornes de la cellule.

a) Dans ce liquide, la lame de fer ne se dissout que d'une manière insignifiante à l'état naturel ; mais dès que l'on ferme le circuit, même de façon à n'obtenir qu'un courant très faible et sous un voltage très bas, la dissolution du fer commence aussitôt. Le sel produit forme au-dessous de la lame des stries incolores faciles à observer et le dégagement gazeux est à peu près nul à la surface du métal tandis que l'hydrogène paraît immédiatement sur le cylindre de platine. Le phénomène reste tel tant que le courant ne

dépasse pas certaines limites. Il est facile de vérifier que pendant cette période, le fer se dissout à l'état bivalent, comme dans les expériences de Renault, et qu'il ne se forme que de l'acétate ferreux. Le liquide reste en effet incolore, le prussiate jaune ne donne pas de bleu de Prusse, et si l'on intercale sur le circuit un voltamètre à argent, on trouve presque théoriquement le rapport atomique $\frac{1/2 \text{ Fe}}{\text{Ag}} = \frac{28}{107.93}$ entre le poids d'argent déposé et le poids de fer dissous.

NUMÉROS des expériences.	Volt.	Ampères.	Fer dissous.	Ag déposé.	Durée.	Rapport.
I	0.79 à 0.92	0.17 à 0.10	0.2275	0.8645	2 heures	$\frac{28.40}{107.93}$
II	1.05 à 1.35	0.36 à 0.25	0.4894	1.8736	1 h. 45 m.	$\frac{28.19}{107.93}$

β) Si le courant traversant la cellule est plus intense, le phénomène est tout différent ; j'ai observé deux cas qu'il est nécessaire de distinguer.

A un certain moment, la lame se polarise, l'aiguille du volt-mètre monte tandis que celle de l'ampère-mètre descend ; la lame se recouvre ordinairement d'une gaine rouge qui disparaît après quelques instants en même temps que du gaz se dégage abondamment à la surface du métal. Dans ce cas, la lame de fer peut devenir presque passive (surtout si elle est polie) comme le montrent les résultats des deux expériences suivantes :

NUMÉROS des expériences.	Volt.	Ampères.	Fer dissous.	Ag déposé.	Durée.	Rapport.
I	2.03 à 3.50	0.31 à 0.38	0.023	1.080	30 min.	$\frac{2.20}{107.93}$
II	3.20 à 3.36	0.31 à 0.41	0.0195	1.6725	1 h. 10 m.	$\frac{1.25}{107.93}$

Le peu de fer dissous se trouve toujours à l'état de sel ferrique.

γ) Dans d'autres expériences, après la polarisation de la lame, une très petite quantité de gaz seulement se dégageait à la surface

du fer, et des stries nettement rouges se montraient en dessous d'elle par suite de la formation d'acétate ferrique, la couleur du liquide et la réaction du ferrocyanure de potassium indiquent en effet la formation d'un sel de fer au maximum. Vient-on dans ce cas à intercaler un voltamètre à argent dans le circuit, on obtient les résultats suivants :

NUMÉROS des expériences.	Volt.	Ampères.	Fer dissous.	Ag déposé.	Durée.	Rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Ag}}$
I	2.24 à 2.41	0.11 à 0.05	0.0841	0.4532	2 h. 15 m.	$\frac{20.09}{107.93}$
II	2.70 à 2.80	0.2	0.5618	3.1547	4 h. 20 m.	$\frac{19.21}{107.93}$
III	2.80 à 3.07	0.24 à 0.19	0.3907	2.0016	2 h. 45 m.	$\frac{21.06}{107.93}$
IV	3.20 à 3.30	0.42 à 0.28	0.1693	0.9505	50 min.	$\frac{19.22}{107.93}$
V	3.53 à 3.60	0.41 à 0.32	0.4586	2.5910	2 h. 05 m.	$\frac{19.10}{107.93}$

Théoriquement le rapport $\frac{1/3\text{Fe}}{\text{Ag}}$ est égal à $\frac{18.66}{107.93}$. Malgré le dégagement d'une petite quantité de gaz, les nombres obtenus dans ces expériences sont toujours un peu supérieurs à la valeur théorique 18.66; une certaine portion de fer doit donc se dissoudre à l'état bivalent, et en effet, le ferri-cyanure de potassium produit toujours un précipité bleu dans le liquide qui entoure la lame de fer. Quoi qu'il en soit, les rapports trouvés semblent prouver que l'acétate ferrique se forme directement par dissolution du fer à l'état trivalent et non par oxydation ultérieure d'acétate ferreux produit d'abord. On ne voit d'ailleurs pas pourquoi l'acétate ferreux se serait oxydé dans cette série d'expériences, alors que dans la première série il ne s'oxyde pas dans un liquide identique.

A propos de ces phénomènes, il faut rappeler les expériences et la théorie de Wohlwill sur les ions d'or tri et monovalents (*Zeits. für Electrochemie*, t. 4, p. 379, 402, 421).

Je n'ai pas encore pu déterminer exactement comment et à quel moment se produisent ces changements de régime; le phénomène paraît être très complexe et dépendre d'un assez grand nombre de facteurs. Je me propose de continuer cette étude en faisant usage également de solutions de composition variée.

(Institut chimique de Nancy, laboratoire de chimie industrielle.)

N° 168. — Sur la préparation et les propriétés de l'arséniure de calcium; par M. P. LEBEAU.

Quelques essais préliminaires sur la réduction des arséniate et des antimoniate métalliques par le charbon au four électrique nous ayant conduit à des résultats satisfaisants concernant la production des arséniures et des antimoniures, nous avons entrepris l'étude de ces deux groupes de composés binaires sur lesquels nos connaissances sont encore incomplètes.

Les arséniures alcalino-terreux, par exemple, peuvent être obtenus très facilement en grande quantité; nous décrirons ici la préparation et les propriétés de l'arséniure de calcium.

La préparation de l'arséniure de calcium a été tentée par Soubeiran (1) en faisant passer sur la chaux vive des vapeurs d'arsenic entraînées par un courant d'hydrogène. Il fit des essais comparatifs avec la baryte et la chaux.

« Dans ces expériences, dit-il, la baryte devient noire et il se fait de l'arséniate et de l'arséniure de baryum. La décomposition est toujours très imparfaite et des parcelles d'oxyde obéissent seules à l'action décomposante de l'arsenic. La chaux présente des phénomènes tout à fait semblables ».

Préparation de l'arséniure de calcium. — 1° On fait un mélange intime d'arséniate de chaux et de charbon (coke de pétrole pulvérisé) dans les proportions suivantes :

Arséniate de calcium.....	100 parties
Charbon.....	30 —

On ajoute un peu d'essence de térébenthine, de manière à pouvoir obtenir par compression des agglomérés de consistance suffisante. On calcine au four Perot pour éliminer les produits volatils et l'on remplit ensuite avec le produit obtenu les creusets de charbon qui doivent être disposés dans le four électrique.

Ces creusets sont chauffés deux à trois minutes avec un courant de 950 à 1000 ampères sous 45 volts. Le creuset est retiré du four et immédiatement recouvert d'une plaque de charbon afin d'éviter l'oxydation de la substance. Cette dernière est recueillie encore chaude et on la conserve dans des flacons bien bouchés. On obtient ainsi une masse fondue renfermant un arséniure de calcium

(1) SOUBEIRAN, Mémoire sur les arséniures d'hydrogène [*Ann. Chim. Phys.* (2), t. 43, p. 412].

presque toujours mélangé d'un peu de carbure de calcium et de graphite.

2° M. Henri Moissan (1) a indiqué dans son étude des propriétés du calcium l'action de l'arsenic sur ce métal et signalé la formation d'un arséniure. Nous avons utilisé cette réaction pour préparer une certaine quantité de ce composé en vue de le comparer avec le corps obtenu au four électrique.

A cet effet, un tube de verre de Bohême de 0^m,50, fermé à l'une de ses extrémités, est placé sur une grille à analyse de manière à être chauffé sur les 2/3 de sa longueur.

On a disposé au fond de ce tube une certaine quantité d'arsenic récemment sublimé, puis une ou deux nacelles remplies de cristaux de calcium. Le tube de Bohême est relié à une pompe à mercure qui permet de faire le vide dans l'appareil. On volatilise l'arsenic et l'on élève ensuite progressivement la température dans la portion du tube renfermant les nacelles. Lorsque le rouge sombre est atteint, une réaction très vive se produit, le calcium brûle dans la vapeur d'arsenic avec une belle incandescence. On cesse alors de chauffer, et lorsque le tube est complètement refroidi on laisse rentrer de l'air sec. Le produit restant dans les nacelles est un arséniure de calcium pur.

Analyse. — Les corps que nous avons obtenus, soit par réduction de l'arséniate de calcium, soit par union directe du calcium et de l'arsenic, présentent la même composition et répondent à la formule As^3Ca^3 , ainsi que l'établissent les résultats analytiques suivants :

1° *Arséniure préparé par synthèse.*

	I.	II.	III.	Théorie pour As^3Ca^3 .
Ca	44.44	43.42	45.62	44.44
As	55.18	56.87	55.31	55.55

Dans les échantillons analysés, on a dosé le carbure de calcium par l'acétylène dégagé sous l'action de l'eau, le calcium total, l'arsenic et le graphite. Les chiffres suivants indiquent les rapports de l'arsenic et du calcium sous forme d'arséniure :

2° *Arséniure préparé au four électrique.*

	I.	II.	Théorie pour As^3Ca^3 .
Ca.....	45.18	44.83	44.44
As	54.82	55.17	55.55

(1) H. MOISSAN, Propriétés du calcium (*C. R.*, t. 127, p. 584).

Propriétés de l'arséniure de calcium. — L'arséniure de calcium préparé au four électrique a l'aspect d'une masse fondue à texture cristalline, rappelant le carbure de calcium. Pulvérisé et examiné au microscope, il se présente en fragments transparents, d'une coloration rouge brun presque identique à celle de l'azoture de calcium décrit par M. Moissan (1). L'arséniure que l'on obtient par union directe est d'aspect tout différent. Examiné à un faible grossissement, ce composé paraît opaque et d'éclat métallique; il a conservé la forme cristalline du calcium, ce qui tend à montrer que sa fusion ne se produit qu'à une température relativement élevée. Broyé en petits fragments et observé sous un grossissement de 300 diamètres, il apparaît transparent et d'une coloration semblable à celle de l'arséniure préparé au four électrique. L'aspect métallique est dû à un faible dépôt d'arsenic qu'il est difficile d'éviter totalement pendant le refroidissement.

L'arséniure de calcium ne présente pas une grande dureté; il raye la calcite, mais ne raye pas le verre. Sa densité à 15° = 2,5.

Ce composé est d'une activité chimique assez grande; ainsi le fluor l'enflamme à froid. Il s'attaque avec incandescence dans le chlore, la vapeur de brome et la vapeur d'iode. Dans ces réactions, il se produit les combinaisons halogénées correspondantes. Chauffé dans l'hydrogène, il ne change pas d'aspect et il ne se produit pas d'hydruure de calcium vers 700 à 800°.

L'arséniure de calcium reste inaltéré dans l'air ou l'oxygène sec; dès que l'on élève la température il s'oxyde lentement, puis brûle avec éclat, surtout dans l'oxygène pur avec formation d'arséniate de calcium fondu, lorsque ce gaz est en excès. Si, au contraire, le courant d'oxygène est lent, il se sublime de l'acide arsénieux et même de l'arsenic. Le soufre réagit au rouge sombre avec incandescence en donnant un sulfure double.

Le bore est sans action à 1000°; il en est de même du carbone. Toutefois, ce dernier peut décomposer complètement l'arséniure de calcium à la température du four électrique en donnant du carbure de calcium; après une chauffe de 8 à 10 minutes, l'arsenic est complètement éliminé. Cette réaction montre combien il est difficile d'obtenir un arséniure absolument exempt de carbure; aussi la durée de la chauffe ne doit-elle jamais dépasser 3 minutes.

Un très grand nombre de composés réagissent sur l'arséniure

(1) H. MOISSAN, Préparation et propriétés de l'azoture de calcium (*C. R.*, t. 127, p. 497).

de calcium. L'eau fournit notamment une réaction intéressante, l'arséniure la décompose à froid avec formation d'hydrogène arsénié AsH_3 sans hydrogène et d'hydrate de calcium. La décomposition a lieu très régulièrement, comme celle du carbure de calcium; c'est un excellent procédé de préparation de l'hydrogène arsénié. Tout l'arsenic est éliminé à l'état d'hydrure gazeux. Avec l'arséniure obtenu par synthèse, la réaction est un peu différente, la décomposition se produit brusquement; il se forme, outre l'hydrogène arsénié, un produit floconneux brun d'aspect identique à l'arséniure solide signalé dans la décomposition par l'eau des arséniures alcalins. Le gaz renferme une certaine quantité d'hydrogène libre qui peut atteindre 7 à 8 0/0. La chaleur dégagée dans cette réaction est certainement la cause de cette production secondaire d'hydrure solide et d'hydrogène. A l'air humide, ce corps se décompose d'une façon constante; il faut donc éviter de le manier en trop grande quantité au contact de l'air et opérer toujours sous une hotte à fort tirage, si l'on ne veut pas être incommodé par l'hydrogène arsénié résultant de cette décomposition.

L'hydrogène sulfuré et les hydracides gazeux réagissent au rouge; il se sublime de l'arsenic et il reste un sel de calcium correspondant à l'hydracide employé.

Les oxydants détruisent l'arséniure de calcium avec facilité, notamment l'azotate, le chlorate et le permanganate de potassium qui l'oxydent avec un grand dégagement de chaleur et de lumière. Projeté dans l'acide azotique fumant, l'arséniure n'est pas sensiblement attaqué à froid; si l'on chauffe légèrement, l'attaque commence et est rapidement complète. L'acide sulfurique est réduit déjà à froid à l'état d'acide sulfureux.

Un très grand nombre de sels métalliques sont décomposés par l'arséniure de calcium. Les chlorures, mercurieux et mercuriques, fournissent du chlorure de calcium et un sublimé de mercure et d'arsenic; il se forme en outre un peu de chlorure d'arsenic. — Le fluorure de plomb donne du fluorure d'arsenic et un résidu gris renfermant du plomb et du calcium en partie à l'état de fluorure. Les fluorures, chlorures, bromures et iodures alcalins ne sont pas réduits à 1000°.

Conclusions. — En résumé, nous avons pu préparer au four électrique un arséniure de calcium fondu cristallisé répondant à la formule As^3Ca^3 , formule semblable à celle de l'azoture Az^3Ca^3 . Comme l'azoture et le phosphure de calcium, ce composé décompose l'eau à froid en fournissant l'hydrure gazeux de formule MH_3

et de l'hydrate de calcium. Enfin, l'arséniure que nous avons obtenu par union directe du calcium avec l'arsenic présente la même composition.

N° 169. — Observations sur la solubilité de la chaux dans l'eau et dans les liquides sucrés ; par M. J. WEISBERG.

A l'occasion de nos recherches sur l'action de la chaux et de l'acide carbonique dans les liquides sucrés (recherches qui, vu leur intérêt spécial, ont été publiées dans le *Bulletin de l'association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des Colonies*) (1), nous avons été amené à faire quelques nouvelles observations sur la solubilité de la chaux dans les liquides sucrés.

La solubilité de la chaux dans les liquides sucrés a été étudiée par plusieurs chimistes parmi lesquels nous citerons les noms de Berthelot, Péligot, Bodenbender, Petit et Schatten.

Tout récemment Herzfeld, à l'occasion de ses recherches sur la chaux et certaines de ses combinaisons, a cherché à déterminer de nouveau la solubilité de la chaux dans l'eau à différentes températures. De notre côté, nous avons également fait quelques essais pour déterminer la solubilité de la chaux dans l'eau aux températures de 15 et 20°. Les résultats que nous avons obtenus pour les températures ci-dessus indiquées concordent fort bien avec ceux que nous trouvons, pour les mêmes températures, dans la table du professeur Herzfeld.

Nous croyons bien faire de donner ci-après la table publiée par ce chimiste.

Table de Herzfeld pour la solubilité de la chaux dans l'eau.

Une partie de CaO exige parties d'eau à la température de :

Parties d'eau.		Parties d'eau.	
15°.....	776	50°.....	1044
20°.....	813	55°.....	1108
25°.....	848	60°.....	1158
30°.....	885	65°.....	1244
35°.....	924	70°.....	1330
40°.....	962	75°.....	1410
45°.....	1004	80°.....	1482

Passons maintenant à la question de la solubilité de la chaux dans les liquides sucrés.

(1) *Bull. de l'Assoc. des chim. de sucrerie et de distillerie*, 16^e année, n° 2, 3, 4 et 5.

Pour pouvoir comparer, entre eux, les chiffres publiés par nos devanciers, nous avons recalculé leurs résultats d'une façon uniforme (sucre pour 100 cc. de solution et chaux, en grammes, dissoute pour 100 grammes de sucre en solution).

Ces résultats comparatifs, nous les donnons dans les quatre tables qui suivent :

Tables indiquant la solubilité de la chaux dans les liquides sucrés, d'après Berthelot, Péligot, Petit et Schatten.

BERTHELOT.		PÉLIGOT.	
Grammes sucre p. 100 cc. de solution.	Grammes chaux (CaO) en dissolution p. 100 gr. de sucre.	Grammes sucre p. 100 cc. de solution.	Grammes chaux (CaO) en dissolution p. 100 gr. de sucre.
0,400	48,50	2,33	16,00
0,960	27,48	4,64	18,06
1,058	26,57	6,97	20,33
1,386	23,52	9,31	22,10
1,660	21,92	11,39	22,40
2,000	21,65	13,47	22,70
2,401	20,16	15,55	23,00
4,850	21,25	17,63	23,15
		21,32	24,69

PETIT.		SCHATTEN.	
Grammes sucre p. 100 cc. de solution.	Grammes chaux (CaO) en dissolution p. 100 gr. de sucre.	Grammes sucre p. 100 cc. de solution.	Grammes chaux (CaO) en dissolution p. 100 gr. de sucre.
1,71	16,4	1	29,10
3,52	16,4	2	22,70
4,275	16,4	3	20,95
6,84	18,4	6	19,66
8,55	20,5	8	20,61
10,40	25,3	11	23,17
17,10	25,7	13	24,23
22,80	27,3	16	26,26

C'est la table de Péligot qui est la plus connue. On la trouve, en effet, au premier rang dans tous les traités et agendas de chimie et de technologie. Mais, en examinant les chiffres de solubilité donnés par les différents auteurs, nous voyons qu'ils sont en désaccord entre eux et c'est justement la table de Péligot, la table la plus connue, qui paraît être la moins exacte. D'après cette dernière, la solubilité de la chaux dans les liquides sucrés de différentes concen-

trations paraît plus faible que celle indiquée par les autres auteurs pour les mêmes richesses saccharines des solutions.

En présence du désaccord constaté, nous avons décidé d'exécuter quelques nouveaux essais pour déterminer la solubilité de la chaux dans les liquides sucrés.

Nous avons fait deux séries de déterminations en employant des solutions de sucre pures et de la chaux sèche en poudre en excès. La seconde série d'essais a été faite avec des solutions sucrées additionnées d'un très grand excès de chaux ; cet excès était plus grand dans la seconde série que dans la première. Tous les flacons contenant les mélanges sucrocalciques ont été laissés, bien bouchés, pendant un temps assez long et de temps en temps fortement agités avant de procéder à l'analyse des filtrats.

Les chiffres de solubilité que nous avons obtenus sont communiqués dans les deux tables qui suivent. La première série a été exécutée à la température de 16 à 17°, la seconde série à la température de 15°.

*Solubilité de la chaux dans les liquides sucrés,
d'après nos essais personnels.*

PREMIÈRE SÉRIE. température : 16 à 17°.		DEUXIÈME SÉRIE (excès de chaux plus grand que dans la première série), température : 15°.	
Grammes sucre p. 100 cc. de solution.	Grammes chaux (CaO) en dissolution p. 100 gr. de sucre.	Grammes sucre p. 100 cc. de solution.	Grammes chaux (CaO) en dissolution p. 100 gr. de sucre.
0,7814	37,9	0,625	71,6
0,912	32,3	0,964	53,4
1,400	30,5	"	"
1,693	28,9	"	"
"	"	2,084	36,0
"	"	3,028	32,3
"	"	3,451	31,7
4,734	27,7	4,168	30,2
"	"	4,880	28,7
5,73	27,1	5,73	28,3
"	"	6,12	27,4
"	"	6,25	27,7
"	"	6,51	27,5
"	"	7,55	27,9
"	"	8,30	27,3
10,159	27,5	"	"
11,20	27,2	"	"
12,50	27,3	"	"
13,93	27,9	"	"
14,487	27,5	"	"
16,41	28,0	"	"

On voit par les chiffres qui précèdent que la solubilité de la chaux dans les liquides sucrés est plus forte que celle indiquée par les savants cités plus haut. Sommes-nous arrivés à la limite extrême de saturation par la chaux des liquides sucrés de la concentration expérimentée ? Nous ne saurions le garantir d'un façon absolue, nous croyons pourtant avoir atteint cette limite dans la grande majorité de nos déterminations.

Nous avons, en tout cas, démontré que la chaux est sensiblement plus soluble dans les liquides sucrés qu'on ne pouvait le croire jusqu'à ce jour d'après les travaux publiés par nos devanciers et surtout plus soluble que ne l'indique la table universellement connue de Péligré.

Nos essais démontrent ensuite :

1° Qu'un liquide sucré plus riche en sucre dissout plus de chaux qu'un autre liquide plus pauvre en sucre ; mais :

2° Que la quantité de chaux dissoute pour 100 grammes de sucre en solution est plus forte dans un liquide sucré plus pauvre en sucre que dans un autre liquide plus riche en sucre.

Le second point que nous venons de rapporter se trouve en contradiction avec les indications des tables de Péligré et de Petit et en concordance avec les conclusions qu'on peut tirer de la table de Berthelot. La solubilité de la chaux indiquée dans la table de Schatten est représentée par des chiffres disparates dont on ne peut tirer aucune conclusion régulière.

Nous ajouterons encore que nos nouveaux essais ont complètement confirmé les résultats obtenus antérieurement par Herzfeld, Loiseau et par nous-même et qui démontrent que la chaux est plus soluble dans un liquide sucré sous sa forme anhydre et à l'état de poudre sèche (CaO) que sous sa forme hydratée et à l'état de lait de chaux.

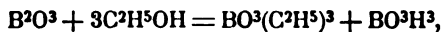
N° 170. — Sur l'inexistence du prétendu borate monoéthylique ; par M. H. COPAUX.

Lorsqu'on fait réagir à 120° , sous pression, l'anhydride borique sur l'alcool absolu en excès, on obtient, dans certaines circonstances, un liquide sirupeux, observé pour la première fois par Hugo Schiff (1), qui lui donna le nom de borate monoéthylique, avec la formule $\text{BO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, analogue à celle des métaborates BO^2M , sels les plus stables de l'acide borique.

(1) H. SCHIFF, *Ann. Liebig*, suppl. 5, p. 153.

Selon Schiff, l'expérience démontre que ce corps prend aussi naissance par l'anhydride borique et le borate triéthylique.

Se basant sur ce fait, il exprime l'action de l'anhydride borique sur l'alcool par deux équations successives :



Cette deuxième réaction n'étant pas décrite en ses détails par Schiff, nous avons tenté de la reproduire, en modifiant les circonstances opératoires, mais inutilement.

Si l'on considère d'ailleurs que, dans l'action de l'anhydride borique sur l'alcool, nous avons toujours observé la prédominance du borate monoéthylique au début et celle du borate triéthylique à la fin de la chauffe, la suite des phénomènes, telle qu'elle est exprimée par Schiff, semblera inadmissible.

Pour obtenir en grande quantité le borate monoéthylique, on doit opérer dans des conditions précises qui n'ont pas été clairement énoncées jusqu'ici.

1 partie de B^2O^3 concassé et 3 parties d'alcool absolu sont chauffées en autoclave à 125° pendant environ 3 heures, puis abandonnées au refroidissement pendant une nuit.

Le liquide, séparé par décantation de l'hydrate borique formé, est soumis aux opérations indiquées par Schiff : distillation fractionnée pour éliminer l'excès d'alcool et une petite quantité de borate triéthylique, reprise par l'éther anhydre qui sépare les dernières portions d'hydrate borique dissous.

On chasse enfin le solvant, et le résidu liquide, maintenu à 115° dans le vide, avec introduction d'air sec, est débarrassé de toute partie volatile.

Nous avons vérifié que le corps ainsi obtenu est un liquide incolore, sirupeux, transformé par l'alcool absolu en borate triéthylique, avec dégagement de chaleur, incristallisable à -70° indistillable. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose à partir de 180° , en donnant du borate triéthylique distillable et un résidu de plus en plus visqueux.

Son analyse nous a fourni les chiffres suivants : Bo, 15.85 ; C, 33.54 ; H, 6.54 — Théorie pour $\text{BO}^2\text{C}^2\text{H}^5$: Bo, 15.26 ; C, 33.33 ; H, 6.94.

Si l'on consent à attribuer les différences analytiques à l'impossibilité de purifier ce corps, on peut lui assigner la formule brute $\text{BO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.

Cependant, un corps de la constitution $O=B-OC^2H^5$ posséderait une volatilité dont celui-ci est dépourvu.

D'autre part, les résultats fournis par la cryoscopie dans le benzène et l'ébullioscopie dans l'éther sont contradictoires, tandis que le borate triéthylique $B\equiv(OC^2H^5)^3$ se montre nettement unimoléculaire à la cryoscopie.

En outre, la réaction de Schiff: $B^2O^3 + BO^3(C^2H^5)^3 = 3BO^2C^2H^5$, qui serait une présomption sérieuse en faveur de la constitution $O=B-OC^2H^5$, n'a pu être reproduite, ainsi que nous l'avons signalé plus haut.

Enfin, nous savons, par les classiques recherches de M. Frankland, que le zinc-éthyle, réagissant sur le borate triéthylique, le transforme en bore-éthyle (1), $B(C^2H^5)^3$.

D'autre part, M. Gasselín (2) a constaté que le borate triéthylique, saturé de fluorure de bore, est transformé intégralement en difluoéthylène borique: $B \leq \begin{smallmatrix} F^2 \\ OC^2H^5 \end{smallmatrix}$.

Si l'on met ces deux réactifs en présence du prétendu borate monoéthylique, on obtient, dans un cas, le bore-éthyle, et, dans l'autre, la difluoéthylène borique, exactement comme si l'on avait opéré sur le borate triéthylique:

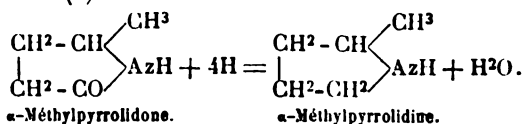
Il reste en même temps, dans les vases distillatoires, d'abondants résidus huileux, indéterminables, mais renfermant, sans doute, de l'anhydride borique.

Il n'y a donc pas d'analogie de constitution entre le borate triéthylique et le prétendu borate monoéthylique.

Le corps ainsi désigné est vraisemblablement un mélange de composés polymoléculaires; il n'est certainement pas un éther simple de l'acide borique.

N° 171. — Sur la transformation directe des amides en amines par hydrogénation; par M. GUERBET.

On sait que les pyrrolidones, traitées par l'hydrogène naissant de l'action du sodium sur l'alcool amylique bouillant, fixent cet hydrogène et se transforment en pyrrolidines avec départ d'une molécule d'eau (3).

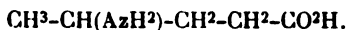


(1) FRANKLAND et DUPPA, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. 60, p. 374.

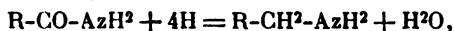
(2) GASSELIN, *Ann. Chim. Phys.* (7), t. 3, p. 1.

(3) TAFEL, *D. ch. G.*, t. 22, p. 1865; t. 23, p. 708.

Or, l' α -méthylpyrrolidone est un véritable amide résultant de la déshydratation interne de l'acide γ -amidovalérianique



et j'ai pensé que, peut-être, les amides traités de même se transformeraient en amines primaires correspondantes suivant l'équation :

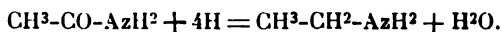


(R étant un radical monovalent).

La réaction ainsi formulée est analogue à celle qui donne naissance aux amines par l'hydrogénation des nitriles, composés qui diffèrent des amides par une molécule d'eau en moins (1).

Mon hypothèse était rendue vraisemblable par les expériences de M. Seifert (2) démontrant la formation d'une petite quantité d'éthylamine, lorsqu'on chauffe à 170-200° l'acétamide avec un mélange d'alcool et d'alcoolate de sodium. J'ai montré, en effet (3), qu'un tel mélange donne naissance à de l'hydrogène lorsqu'on le chauffe au voisinage de 200°. La formation de l'éthylamine, dans l'expérience de M. Seifert, peut donc s'expliquer par la réaction de l'hydrogène sur l'acétamide.

Partant de ces idées théoriques, j'ai appliqué à l'acétamide le traitement qui permet la transformation de la méthylpyrrolidone en méthylpyrrolidine et l'expérience a pleinement vérifié mon hypothèse : l'acétamide se transforme partiellement en éthylamine suivant l'équation :



Voici comment on opère pour effectuer la réaction : on dissout 15 grammes d'acétamide bien sec dans 600 grammes d'alcool amylique préalablement distillé sur la baryte caustique pour le priver de toute trace d'eau. On ajoute en une seule fois 60 grammes de sodium et l'on porte le mélange à l'ébullition, que l'on entretient jusqu'à dissolution complète du métal. Le ballon où s'effectue la réaction est en relation avec un réfrigérant disposé à reflux, muni d'un tube abducteur qui permet de faire barboter les produits gazeux dans une solution d'acide chlorhydrique. Celui-ci s'empare de l'ammoniaque et de l'éthylamine, issues de la réaction, tandis que l'hydrogène qui n'a pas été fixé se dégage.

La solution chlorhydrique doit rester acide jusqu'à la fin ; elle est alors évaporée au bain-marie et l'on constate que le résidu est formé de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorhydrate d'éthylamine faciles à séparer l'un de l'autre au moyen de l'alcool absolu.

(1) MENDICS, *Lieb. Ann.*, t. 121, p. 142.

(2) SEIFERT, *D. ch. G.*, t. 48, p. 1357.

(3) GUERBET, *Comptes rendus*, 17 avril 1899.

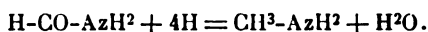
Le chlorhydrate cristallisé, résultant de l'évaporation de la solution alcoolique, est bien du chlorhydrate d'éthylamine, car il fond à 78-81°, est déliquescent et se dissout en abondance dans l'alcool absolu. Sa solution aqueuse ne précipite qu'au bout d'un certain temps par le chlorure de platine et surtout en présence d'alcool. Mélangé de deux fois son poids de chaux vive et chauffé, il laisse dégager un gaz d'odeur ammoniacale, bleuisant le tournesol, combustible et condensable en un liquide incolore qui bout à 18°. Ce sont là les propriétés de l'éthylamine.

Avec les proportions indiquées des corps réagissants, on a obtenu 8,2 de chlorhydrate d'éthylamine et 9,5 de chlorhydrate d'ammoniaque. Voyons quelles quantités de ces composés devraient se former suivant la réaction formulée plus haut.

Celle-ci indique la formation d'une molécule d'eau qui donnera de la soude au contact de l'amylate de sodium présent dans le mélange, et la soude ainsi formée décomposera une partie de l'acétamide avec dégagement d'ammoniaque. Deux molécules d'acétamide devraient donc donner naissance à une molécule de chacun des chlorhydrates; les 15 grammes d'acétamide employés devraient produire 10,3 de chlorhydrate d'éthylamine et 6,8 de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le rendement en éthylamine est donc les 8/10 environ de celui qui est indiqué par la théorie. Il est donc satisfaisant.

En traitant de même le formamide, on le transforme en amine correspondante, la méthylamine



Mais, dans ce cas, le rendement est bien moindre qu'avec l'acétamide, la plus grande partie du formamide étant décomposée avec formation d'ammoniaque.

J'espère pouvoir généraliser cette méthode de formation des amines primaires. Elle présente le grand avantage de fournir du premier coup des amines primaires absolument pures, exemptes notamment d'amines secondaires et tertiaires.

En l'appliquant aux alcalamides, peut-être pourra-t-on, dans la suite, transformer ces composés en amines secondaires; je poursuis mes études dans cette voie.

N° 172. — Réduction électrolytique des dérivés nitrés gras; par M. P. PIERRON.

La réduction du groupe nitré a été l'une des réactions électrolytiques de la chimie organique les plus étudiées jusqu'ici.

Des travaux de Noyes et Clément (1), Elbs (2), Gattermann (3), Löb (4), Häussermann (5), Voigt (6), Bamberger (7), Haber (8) et autres, il résulte, comme l'a mis en évidence Haber (9), que les corps nitrés se transforment par réduction cathodique d'abord en corps nitrosé, puis en hydroxylamine: suivant les cas, celle-ci se transpose en un dérivé à la fois amine et phénol ou alcool; ou bien elle réagit sur la partie non encore réduite du corps nitrosé, fournit un oxyazoïque, qui, la réduction se poursuivant, donne l'azoïque, l'hydrazoïque et les produits de transposition de ce dernier; ou, enfin, elle continue à se réduire jusqu'au terme d'amine. Tous les corps soumis à ces expériences appartenaient à la série aromatique: il a paru intéressant d'en reprendre quelques-unes sur des dérivés nitrés gras.

La réduction a d'abord été tentée en liqueur faiblement sulfurique. Elle conduit alors à deux produits de réduction qui ne s'obtiennent dans la série aromatique qu'en petites quantités ou avec des précautions spéciales, l'hydroxylamine et l'amine.

Le corps nitré est dissous dans l'acide sulfurique à 10-15 0/0 contenant de l'alcool éthylique en quantités suffisantes pour maintenir la dissolution, et soumis à l'électrolyse au contact d'une cathode de nickel fraîchement décapé (l'emploi d'une cathode de plomb s'est montré moins favorable à l'obtention de l'hydroxylamine; et, de même, l'emploi d'acide acétique au lieu d'acide sulfurique). La solution est séparée de l'anode au moyen d'un vase poreux contenant de l'acide sulfurique à 15 ou 20 0/0; l'anode est un cylindre de platine. Les densités de courant admises à la cathode varient de 0^a,4 à 0^a,75 par décimètre carré.

Si pendant l'opération la température ne surpasse pas 15-20°, on obtient la β -alcoylhydroxylamine correspondante. Après le passage de la quantité théorique d'électricité, le courant est interrompu, l'acide sulfurique éliminé par le carbonate de baryum, puis

(1) NOYES et CLÉMENT, *D. ch. G.*, t. 26, p. 990. — NOYES et DOUANCE, *D. ch. G.*, t. 28, p. 2349.

(2) ELBS, *Chemiker Zeitung*, 1893, p. 209; *Zeit. f. Elektrochemie*, t. 2, p. 472 et suiv.

(3) GATTERMANN, *D. ch. G.*, t. 26, p. 1844; t. 27, p. 1927; t. 29, p. 3034.

(4) LÖB, *Zeit. f. Elektrochemie*, t. 2, p. 533; t. 3, p. 471.

(5) HÄUSSERMANN, *Chemiker Zeitung*, 1893, p. 129.

(6) VOIGT, *Elektrochemische Zeitschrift*, t. 1, p. 162.

(7) BAMBERGER, *D. ch. G.*, t. 27, p. 1548; t. 30, p. 2278.

(8) HABER, *Zeit. f. Elektrochemie*, t. 5, p. 77.

(9) HABER, *Zeit. f. Elektrochemie*, t. 4, p. 506; *Grundriss der techn. Elektrochemie*, Leipzig et Munich, 1898.

par le chlorure de baryum, de manière que la liqueur reste légèrement chlorhydrique; on évapore à sec, d'abord au bain-marie, puis dans le vide, et enfin traite le résidu par une aldéhyde comme l'indiquent Behrend et Leuchs (1), de manière à former l'oxime (par l'aldéhyde en solution alcoolique et le bicarbonate de soude, digestion de 12 heures et précipitation par l'eau). La quantité d'oxime ainsi isolée correspond à 65 à 80 0/0 du rendement en hydroxylamine, calculé pour la quantité de dérivé nitré employée, et l'on ne retrouve plus de traces de celui-ci, décelable par formation de l'acide nitrolique.

Lorsque la température est plus élevée et maintenue vers 70°, par exemple, on ne recueille que des proportions beaucoup plus faibles d'hydroxylamine.

En prolongeant l'action du courant à froid, l'hydroxylamine est réduite en amine, mais fort lentement, tandis qu'en opérant autour de 75°, il suffit de faire passer à travers l'électrolyte la quantité théorique d'électricité pour que l'hydroxylamine, reconnaissable à ses propriétés réductrices, ait entièrement disparu. En éliminant l'acide sulfurique comme ci-dessus et évaporant à sec, on obtient le chlorhydrate de l'amine, caractérisé par son chloroplatinate, avec des rendements à peine inférieurs à ceux qu'on atteint pour les hydroxylamines.

La marche de la réduction de ces dérivés, en solution dans l'acide chlorhydrique concentré, ou dans l'acide sulfurique contenant 10 0/0 d'eau à la température ordinaire, est plus complexe. Après le passage de la quantité d'électricité calculée pour la transformation en hydroxylamine, le courant est interrompu et l'excès d'acide éliminé. La solution obtenue abandonne à un courant de vapeur d'eau de petites quantités d'aldéhyde, et présente, après élimination totale de celle-ci, les réactions de l'hydroxylamine ordinaire sans trace d'alcoylhydroxylamine; la réaction semblerait donc se passer, au moins en partie, dans le sens indiqué par Konovalow (2) : le premier terme de la réduction serait une oxime, et, en effet, les oximes, même en solution moins acide, échappent dans les conditions de l'expérience à la réduction électrolytique et se scindent en hydroxylamine ordinaire et cétone ou aldéhyde. Mais ces produits ne sont pas les seuls et l'étude de cette réaction fera l'objet d'un prochain mémoire.

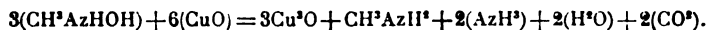
(1) BEHREND et LEUCHS, *Ann.*, t. 257, p. 239.

(2) KONOVALOW, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 716 et 930; *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 22, p. 494.

A. Réduction du nitrométhane : a) en β -méthylhydroxylamine $\text{CH}_3\text{-NH-OH}$ — 12^{gr},2 de nitrométhane sont dissous dans 100 cc. d'alcool éthylique et mêlés à 100 cc. d'eau contenant 15 gr. d'acide sulfurique. Cette solution est placée dans un vase à précipités contenant une lame de nickel bien découpée enroulée en cylindre et présentant 2 dmq. de surface active. Au centre est un vase poreux contenant de l'acide sulfurique à 20 0/0 où plonge une lame cylindrique de nickel de 25 dmq. de surface. La température est maintenue vers 15-20° par un courant d'eau froide circulant autour du vase à précipités. Le courant électrique, réglé de manière à ne donner qu'un faible dégagement gazeux à la cathode, est de 0^A,9 ($d = 0^A,45$). Après le passage de 21,8 ampères-heure, quantité théorique, le circuit est ouvert, la solution légèrement jaune obtenue est traitée par le carbonate de baryum (40 gr.), puis par du chlorure de baryum jusqu'à fin de précipitation, de manière à ce qu'il ne reste une petite quantité d'acide chlorhydrique en liberté. Après filtration la liqueur est évaporée au bain-marie, puis dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique; elle abandonne une masse cristalline légèrement verdâtre qu'on laisse digérer pendant 24 heures avec une solution alcoolique de 30 gr. de paranitrobenzaldéhyde en présence de 20 gr. de bicarbonate de potassium en poudre. Le liquide alcoolique est précipité par l'eau, puis épuisé à l'éther; il livre 32 gr. d'une masse cristalline jaune qui est soumise à une cristallisation dans l'alcool bouillant et donne 29 gr. d'aiguilles légèrement jaunes (1) (quantité calculée: 36 gr.), assez solubles dans l'alcool, peu dans l'éther et le benzène, fusibles à 202°, identiques avec l'oxime de Goldschmidt et Kjellin (2) (Az trouvé, 15,28; calculé 15,57).

b) en méthylamine $\text{CH}_3\text{-NH}_2$. — 10 gr. de nitrométhane dissous dans 100 cc. d'alcool éthylique et 100 cc. d'eau contenant 15 gr. d'acide sulfurique sont soumis à la réduction dans l'appareil précédemment décrit muni d'un réfrigérant ascendant et maintenu à 75° dans un bain-marie. L'ampérage est de 0^A,5 correspondant à une densité de 0^A,25. Après le passage de 18 ampères-heure correspondant la transformation en hydroxylamine, la quantité de cette dernière est déterminée au moyen de la liqueur de Fehling

(1) La teneur en méthylhydroxylamine a été déterminée par la liqueur de Fehling, d'après l'équation donnée par Kirpal (*D. ch. G.*, t. 25, p. 1715) :



Les chiffres obtenus sont supérieurs à ceux qui correspondraient à la quantité d'oxime isolée, fait signalé déjà par Bamberger.

(2) GOLDSCHMIDT et KJELLIN, *D. ch. G.*, t. 24, p. 2550.

par comparaison avec les chiffres trouvés dans l'essai précédent; cette quantité varie dans les diverses expériences, mais ne dépasse jamais 30 0/0 de la quantité calculée. L'électrolyse est poursuivie jusqu'à ce que le liquide ne soit plus réducteur, résultat atteint après le passage de 25 ampères-heure, quantité à peu près théorique. Le liquide est traité comme ci-dessus par le carbonate et le chlorure de baryum, évaporé à sec au bain-marie, puis dans le vide et enfin laissé 8 jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. 8^{gr},7 de cristaux sont recueillis (quantité théorique 11 gr.) et identifiés au chlorhydrate de méthylamine par formation du chloroplatinate insoluble dans l'alcool (Pt trouvé, 41.62; calculé, 41.16).

B. *Réduction du nitroéthane : a) en β -éthylhydroxylamine* $C^2H^5.NH.OH$. — 15 gr. de nitroéthane dissous dans 100 cc. d'alcool éthylique et 100 cc. d'eau additionnés de 15 gr. d'acide sulfurique sont électrolysés à 15-20° sous un ampérage de 1 amp. ($d=0^A,5$) dans les conditions indiquées plus haut. Le chlorhydrate transformé en oxime de la paranitrobenzaldéhyde donne 28^{gr},5 de celle-ci (au lieu de 38^{gr},5), après cristallisation dans l'alcool bouillant, sous forme d'aiguilles jaunes assez solubles dans l'alcool, un peu dans la ligroïne, l'éther, le benzène, fusibles à 122° et identiques à l'oxime de Behrend et Leuchs (1) (Az trouvé, 14.1; calculé, 14.43).

b) *en éthylamine* $C^2H^5-NH^2$. — Une solution de composition identique à la précédente est électrolysée sous un ampérage de 0^A,75 ($d=0,355$) à 70°, environ, au bain-marie. L'opération est poussée jusqu'à ce que le pouvoir réducteur caractéristique de l'hydroxylamine ait disparu, ce qui nécessite une quantité d'électricité un peu supérieure à la quantité théoriquement suffisante, 35 ampères-heure au lieu de 32.

Le chlorhydrate est séparé comme celui de méthylamine; 11 gr. sont recueillis (quantité théorique 16^{gr},5) et le chloroplatinate identifié à celui d'éthylamine (Pt trouvé, 39.08; calculé, 38.92).

C. *Réduction du nitropropane (normal) en β -propylhydroxylamine* C^3H^7-NHOH . — 8^{gr},9 de nitropropane primaire dissous dans 150 cc. d'alcool éthylique et 50 cc. d'eau contenant 15 gr. d'acide sulfurique sont électrolysés dans l'appareil décrit plus haut, à 15-20° sous un ampérage de 1^A ($d=0^A,5$) après le passage de la quantité théorique d'électricité; le pouvoir réducteur n'augmentant plus, le circuit est ouvert et le chlorhydrate de la propylhydroxylamine isolé comme dans les cas précédents, puis transformé en

(1) BEHREND et LEUCHS, *Ann.*, t. 257, p. 239.

oxime de la paranitrobenzaldéhyde; 13^{gr},5 de celle-ci sont recueillis (au lieu de 20^{gr},5) après cristallisation dans l'alcool, sous forme de longues aiguilles peu solubles dans le benzène, l'éther, un peu plus dans la ligroïne et le chloroforme, et fusible à 77° (Az trouvé, 13.36; calculé, 13.60).

(Laboratoire de chimie appliquées de l'Université de Lyon.)

**N° 173. — Préparation du diphenylméthylène-aniline;
par M. E. NÄGELI.**

Pour préparer le diphenylméthylène-aniline ou benzophénone-phénylimine, $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$, la littérature chimique indique le procédé de Pauly (1) : action de l'aniline sur le dichlordiphénylméthane. Dernièrement, Graebe (2) l'a obtenue en faisant réagir l'aniline sur la benzophénone à 240-250°. Cet auteur insiste sur la nécessité d'éliminer l'eau formée dans la réaction. Pour remplir cette condition, un excès d'aniline est ajouté lentement à la benzophénone qui est chauffée dans un ballon à distillation fractionnée. Il distille de l'eau et de l'aniline et le diphenylméthylène-aniline se forme en bon rendement et à un grand état de pureté.

Une série d'essais (3) m'ont également démontré que la benzophénone et l'aniline peuvent se condenser directement, si l'on absorbe l'eau formée dans la réaction. Ce but a été atteint par addition de sulfate de soude fondu et finement pulvérisé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 3,5 parties de benzophénone, 7 parties d'aniline bien desséchée et 1 partie de sulfate de soude fondu et bien pulvérisé sont portés à faible ébullition pendant 18 à 20 heures. L'essai est fait sur toile métallique au réfrigérant à reflux. Le liquide encore chaud est séparé du sulfate de soude par décantation et il est soumis à la distillation. Le thermomètre, d'abord stationnaire à 180°, monte lentement à 190°; ensuite brusquement au-dessus de 300° et de nouveau lentement au-dessus de 350°. La plus grande partie du produit distille entre 356-358°, non corrigé. Le corps recueilli fond de 98-100°; après une recristallisation, la diphenylméthylène-aniline peut être regardée comme pure. Le rendement est d'environ 70 0/0 de la théorie.

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 187, p. 199.

(2) *Berichte*, t. 32, p. 1680.

(3) Ces essais ont été exécutés au mois d'avril 1898; par suite d'autres occupations leur publication a été retardée. Elle est faite après entente préalable avec M. le professeur Graebe.

La condensation se fait également déjà à 190-200°, si l'on chauffe de la benzophénone, de l'aniline et du sulfate de soude en vase clos. Le rendement et les conditions exactes n'ont pas été déterminés, vu le résultat en ballon ouvert.

N° 174. — Nitration à température élevée; par M. E. NÄGELI.

La sulfonation du naphthalène à 70-80° donne surtout l'acide naphthalène- α -monosulfonique; en opérant à 160-170°, c'est le dérivé β qui se forme exclusivement. La nitration du naphthalène donne toujours naissance à l' α -nitronaphthalène; jusqu'à présent le β -nitronaphthalène est préparé par voie détournée, jamais il n'a pu être obtenu par nitration directe. Cependant, par analogie, la supposition que la nitration à température élevée donne du β -nitronaphthalène ou un mélange des deux isomères est justifiée. L'emploi de l'acide nitrique libre paraît exclu; en effet, suivant les indications de la littérature, à haute température, il transforme le naphthalène en acide phthalique. Mais en se servant de l'acide nitrique à l'état naissant, dégagé à une température élevée, il était permis de s'attendre à ce que la réaction principale fût la nitration et qu'il n'y eût pas d'oxydation, ou seulement comme réaction secondaire. Le bisulfate de potasse et le bisulfate de soude offrent le moyen de mettre en liberté de l'acide nitrique à température élevée, le premier vers 200°, le second vers 300°. En effet, en fondant du salpêtre avec un des bisulfates, il y a formation de sulfate neutre et de l'acide nitrique se dégage. Dans ces conditions, le naphthalène est nitré, mais le produit de la réaction est de l' α -nitronaphthalène exclusivement; il a été impossible de reconnaître la présence du dérivé β .

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Nitration du naphthalène. — Du naphthalène, du bisulfate de potasse et du nitrate de potasse sont finement pulvérisés et bien mélangés. Le nitrate est employé en excès de 5-10 0/0 par rapport au bisulfate et le naphthalène se trouve 12-15 fois supérieure à la quantité théorique. Le mélange est chauffé lentement au bain d'huile. Le point de fusion du bisulfate est abaissé par la présence du nitrate et du naphthalène fondu et la réaction a lieu entre 150-160°. Le naphthalène se colore rapidement en jaune orangé et bientôt l'essai est terminé. Le produit encore chaud est versé dans l'eau et l'excès de naphthalène est entraîné par un courant de vapeur. Dans la partie distillée il est impossible de déceler du nitronaphthalène; il s'ensuit que le

dérivé β ne se forme pas, vu qu'il est volatil avec la vapeur d'eau. La partie non entraînée est traitée par l'acide chlorhydrique et la poudre de zinc; la solution filtrée est additionnée de nitrite de soude. Les réactions colorées du dérivé diazoïque formé démontrent la présence de l' α -naphtylamine et, par conséquent, de l' α -nitronaphtalène.

Si l'on emploie un excès de bisulfate par rapport au nitrate, la solution réduite et diazotée donne des colorations bien plus rouges que celles de l' α -naphtylamine; dans quelques essais, elles se rapprochent de celles de la β -naphtylamine. Ce changement de nuance est dû à la présence d'un sulfoconjugué de l' α -naphtylamine. A cause de l'excès de bisulfate, il y a sulfonation et nitration.

Dans tous ces essais, la présence d'un grand excès de naphtalène est nécessaire. Si l'on chauffe les quantités théoriques de naphtalène, de bisulfate de potasse et de nitrate de potasse, le mélange prend feu, quelquefois avec explosion.

L'emploi du bisulfate de soude permet d'opérer à 250-260°, température à laquelle la réaction se produit, mais la nitration donne naissance à l' α -nitronaphtalène.

Pour élever encore la température, le naphtalène, le bisulfate de soude et le nitrate de soude sont chauffés en vase clos. Les dispositions de l'expérience sont telles que le nitrate coule sur le bisulfate, mais seulement à son point de fusion, c'est-à-dire au-dessus de 300°. Chauffé à 350-360°, le produit de la réaction est également de l' α -nitronaphtalène.

Nitration de l'aniline. — Les procédés habituels de nitration de l'aniline donnent un mélange des trois isomères. En opérant à température élevée, il était à supposer qu'un des dérivés se formerait exclusivement ou en majeure partie. Cependant la présence du groupe amidogène pouvait occasionner des réactions secondaires. En chauffant de l'aniline, du bisulfate de potasse et du nitrate de potasse, il y a nitration de l'aniline, mais, en même temps, une matière colorante bleu violet se forme en abondance.

Nitration de l'acide benzoïque et de l'aldéhyde benzoïque. — Traités par le bisulfate de potasse et le nitrate de potasse, l'acide benzoïque et l'aldéhyde benzoïque sont facilement nitrés. Dans les deux cas, le dérivé méta est le produit principal de la réaction. L'attente d'obtenir plutôt le dérivé ortho a été déçue.

Le but visé de ces essais, la préparation facile du β -nitronaphtalène, n'a pas été atteint; néanmoins ce mode opératoire pourra rendre des services dans quelques cas spéciaux.

N° 175. — Sur trois formes cristallines de la métadinitrodiphénylcarbamide symétrique ; par MM. A. OFFRET et H. VITTENET.

La métadinitrodiphénylcarbamide symétrique, que l'un de nous (1) a préparée par l'action de COCl_2 ou de $\text{CO}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ sur la métanitriline, est connue depuis longtemps déjà. Les chimistes qui l'ont obtenue, l'ont décrite sous la forme de petites aiguilles jaunes.

Or, ce corps revêt deux aspects différents suivant son mode de préparation.

L'emploi de COCl_2 donne une masse réactionnelle qui, lavée au benzène froid, puis à l'eau chaude, de façon à enlever toute trace d'acide, constitue une poudre blanche amorphe.

L'emploi du $\text{CO}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ donne, au contraire, une poudre cristalline jaune.

Ces différences d'aspect ne tiennent pas à des impuretés, comme on aurait pu le croire au premier abord.

Si nous dissolvons à saturation, dans l'alcool à 95° bouillant, le produit réactionnel jaune, en en laissant un excès et que nous laissons refroidir, nous obtenons une poudre formée de petits cristaux jaunes, presque microscopiques. Parmi eux, on aperçoit quelques aiguilles blanches.

Si nous dissolvons, de la même façon, le produit réactionnel blanc, en en laissant également un excès, nous obtenons, par refroidissement, des aiguilles blanches, longues parfois de un centimètre, mais très fines et paraissant très mal formées au microscope ; quelques cristaux jaunes sont mêlés à ces aiguilles.

Ces deux genres de corps donnent identiquement les mêmes résultats à l'analyse, et fondent tous les deux à 242° sur un bain de Hg.

Il semble donc bien que l'on ait affaire déjà à deux formes distinctes. C'était l'opinion de l'un de nous, lors de la publication d'une note précédente (2). Mais ce n'est point tout encore.

Si, après refroidissement des solutions alcooliques précédentes, nous séparons les liqueurs mères des cristaux formés, et que nous les abandonnions à l'évaporation spontanée, à froid, ce sont alors

(1) H. VITTENET, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 21, p. 151; 1899.

(2) H. VITTENET, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 21, p. 152; 1899.

de fines lamelles transparentes, jaune clair, très bien formées au microscope, qui prennent naissance.

A première vue, ce sont donc *trois* formes cristallines différentes qui semblent se produire.

Une étude plus complète de ce fait nous a paru pouvoir présenter un assez vif intérêt, car il serait la preuve d'un cas, soit d'isomérisie physique, soit d'isomérisie chimique.

Nous désignerons dorénavant, pour la commodité du langage, nos trois formes cristallines par les lettres α , β , γ :

- α , cristaux jaunes ;
- β , aiguilles blanches ;
- γ , lamelles jaunes.

Nous partagerons ce travail en deux parties :

Dans la première, nous indiquerons notre procédé pour obtenir des cristaux aussi beaux que possible, et les conditions de stabilité de ces cristaux.

Dans la seconde, nous donnerons la description cristallographique et optique comparée des trois métadinitrodiphénylcarbamides.

PREMIÈRE PARTIE.

a) Procédé de cristallisation des cristaux α et β .

Appareil. — L'appareil qui nous a donné les meilleurs résultats se compose :

D'un ballon à fond plat, de 250 cc., dont le col est coupé à 3 ou 4 cm. au-dessus de l'évasement. Ce ballon est muni de deux tubes de 7 mm. de diamètre ; l'un, par lequel arrive un courant d'air desséché par SO^4H^2 et filtré par son passage à travers un tampon de coton hydrophile ; l'autre, servant à la sortie.

L'appareil a été placé dans une étuve à bain d'huile, réglée à quelques degrés près entre 75° et 30° .

Ce dispositif nous a permis de régler, à la fois, la température et la vitesse d'évaporation qui ont une grande influence sur l'obtention des formes cristallines α et β .

Préparation des solutions. — Qu'il s'agisse d'obtenir α ou β , la fabrication de la solution est la même.

On prend l'une quelconque des masses réactionnelles (obtenues par COCl^2 ou $\text{CO}(\text{O}-\text{C}^6\text{H}^5)^2$, ou des cristaux déjà formés, soit α , soit β , soit γ , ou un mélange des cristaux α , β , γ , et on en fait une dissolution saturée dans l'alcool à 95° bouillant.

Mode de cristallisation. — La solution précédente est mise à refroidir dans l'étuve réglée à la température voulue. L'égalité de température une fois obtenue, on filtre dans l'étuve même, en recueillant la solution dans le ballon précédemment décrit et on ensemence avec des cristaux α ou β . On règle la vitesse du courant d'air à 80-85 bulles par minute. Quand les cristaux paraissent convenables, on les sépare par décantation. Les solutions mères servent à l'obtention des cristaux γ , comme il sera dit plus loin.

Un fait important se révèle immédiatement. Dans les limites de température indiquées (75° à 30°), quelle que soit la nature du corps dissous, α , β ou γ , quelle que soit la nature du cristal ensemencé, quelle que soit la vitesse d'évaporation, on obtient toujours à la fois α et β . L'élévation de la température fait augmenter la proportion des cristaux α , sa diminution fait augmenter celle des cristaux β .

La nature du cristal ensemencé, α ou β , a pour effet d'accélérer la production et d'augmenter la proportion des cristaux de même nature que le cristal ensemencé.

L'apparition des cristaux de nature différente est seulement retardée, et la quantité produite est diminuée. Par contre, les cristaux ainsi obtenus, en dernier lieu et en petite quantité, sont généralement plus beaux que ceux du début, et on peut dire, d'une façon générale, que *pour obtenir de beaux cristaux d'une espèce, il faut chercher à obtenir les autres.*

La vitesse d'évaporation ne doit pas dépasser la limite indiquée, sous peine de produire des cristallisations confuses.

L'évaporation à l'air libre, dans l'étuve, produit le même effet, et c'est pour ce motif que nous avons imaginé le petit dispositif précédemment décrit.

b) Procédé de cristallisation des cristaux γ .

Rien n'est plus facile que d'obtenir les cristaux γ . Il suffit de laisser évaporer à l'air libre, à la température du laboratoire (15°), des solutions alcooliques, froides, saturées et filtrées des cristaux quelconques, α , β ou γ .

Dans la pratique, nous avons employé les liqueurs mères des cristaux α et β . On n'obtient exclusivement, dans ces conditions, que des cristaux γ .

c) Conditions de stabilité des trois formes.

Les procédés que nous venons de décrire sont ceux qui permettent d'obtenir les meilleures formes. Il nous reste maintenant

à signaler ce qui se passe dans des conditions différentes de celles que nous avons indiquées, et quelles sont les conditions de stabilité de ces trois formes.

La température de 15° est celle qui nous a fourni exclusivement des cristaux γ . Si on élève la température de quelques degrés seulement, quelques cristaux de la forme β apparaissent au milieu des cristaux γ . Vers 40°, γ disparaît complètement, mais en revanche, α apparaît, d'abord en petite quantité, puis en quantités croissantes au fur et à mesure de l'élévation de la température.

On a vu que, dans notre étuve, nous n'avons pas dépassé 75°, et que nous avons toujours opéré à température constante, avec des solutions saturées à la température de l'étuve. Il nous a été impossible de dépasser 75°, la solution bouillant à 80°,5. Mais nous avons aussi opéré par refroidissement de la solution alcoolique, et alors, nous n'avons eu qu'une véritable poussière cristalline, non susceptible d'étude.

Les conditions de la cristallisation sont les causes et les seules causes qui influent sur la production de ces trois formes cristallines, dont l'analyse montre l'identité absolue, au point de vue chimique (1), et qui peuvent indéfiniment se transformer l'une dans l'autre, car ainsi que nous l'avons dit plus haut, on peut obtenir les cristaux α , β et γ , par l'emploi d'une solution de n'importe quel produit initial. De plus, les faits signalés tendent à prouver que, tout au moins, au sein de l'alcool :

La forme γ est la forme stable à la température ordinaire ;

La forme β est la forme stable à une température moyenne de 50° ;

La forme α est la forme stable à une température supérieure.

Cette dernière remarque trouve sa confirmation dans les résultats obtenus lors de nos études sur la stabilité de ces cristaux, chauffés à l'air libre, sur un bain de Hg.

Vers 60°, les cristaux γ deviennent opaques, puis blancs ;

Vers 180°, les cristaux β deviennent opaques, puis jaunes ;

A 242°, les cristaux α fondent sans avoir été altérés au préalable ; et c'est également à cette température que fondent les produits de transformation des cristaux β ou γ .

Nous devons signaler également ici l'influence d'un milieu acide sur la nature des cristaux produits.

(1) H. VITTENET, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 21, p. 153; 1899. — L'analyse de la forme γ , inconnue lors de la publication de cette note, a montré son identité de composition chimique avec celle des formes α et β .

La substitution, comme dissolvant, à l'alcool pur à 95°, d'acide acétique cristallisable, ou d'un mélange, à volumes égaux, d'alcool à 95° et d'acide acétique cristallisable, donne, par refroidissement, *uniquement des aiguilles blanches* β . C'est à cette action des acides, qu'il faut du reste attribuer la production d'une masse réactionnelle exclusivement blanche, dans l'emploi du procédé à l'oxychlorure de carbone, en tube scellé, qui dégage en effet de l'acide chlorhydrique.

DEUXIÈME PARTIE.

Études cristallographiques et optiques.

Nous ne pouvions malheureusement songer à faire une étude complète, à la fois cristallographique et optique, des trois formes cristallines précédemment signalées.

En raison de la très faible solubilité de ce corps dans les dissolvants habituels, et en particulier dans l'alcool à 95° (0^{gr},57 0/0 à la température de 22°), nous n'avons pu réussir, tout au moins pour les cristaux β et γ , à leur donner une forme cristalline suffisamment complète. Nous avons dû nous borner, par suite, à déterminer un certain nombre de caractères, soit cristallographiques, soit optiques. Mais ces caractères, absolument certains et très nettement établis, suffisent, à notre avis, à prouver d'une manière irréfutable l'existence de trois formes distinctes, et c'est bien là le but que nous nous proposons d'atteindre.

FORME α .

a) Étude cristallographique.

Grâce aux précautions indiquées dans la première partie de ce travail, il nous a été possible d'obtenir des cristaux assez nets de cette forme.

Ses propriétés optiques sont les suivantes :

Système cristallin : Monoclinique ;

Angle des axes : $zx = 126^\circ, 48'$;

Paramètres des axes : $a = 0,971$; $b = 1$; $c = 1,116$;

Faces constatées $\left\{ \begin{array}{cccc} m & h^1 & p & b^1 b^{1/3} h^{1/2} \\ (110)' & (100)' & (001)' & (\bar{2}12) \end{array} \right.$

Angles des normales aux faces.

		Observé. Calculé.	
Zones principales.	$\left\{ \begin{array}{l} h^1 g^1 (100) (010) \\ ph^1 (001) (100) \end{array} \right\}$	$mh^1 (110) (100)$	39° 38' F (1)
		$mm (110) (\bar{1}10)$	100° 44' F (1)
		$ph^1 (001) (100)$	" 53° 12'
Zones secondaires.	$\left\{ \begin{array}{l} " \\ " \\ " \end{array} \right\}$	$mb^1 b^{1/3} h^{1/2} (110) (\bar{2}12)$	96° 25' F (1)
		$mb^1 b^{1/3} h^{1/2} (\bar{1}10) (\bar{2}12)$	46° 30' F (1)
		$b^1 b^{1/3} h^{1/2}, b^1 b^{1/3} h^{1/2} (\bar{2}12) (\bar{2}1\bar{2})$	53° 26' F (1)

Les cristaux de cette forme sont d'un beau jaune ambré. Leurs faces, $m(110)$ et $m(\bar{1}10)$, et surtout la face $p(001)$ qui est un clivage facile, donnent de bonnes images; la face h^1 est très peu développée; les faces $b^1 b^{1/3} h^{1/2}$ sont assez développées, mais donnent des images assez médiocres; ce sont elles qui nous ont servi à définir le paramètre c ; nous les avons considérées comme situées à l'intersection des zones $m'a^2(\bar{1}10)(\bar{1}02)$ et $g^1 a^1 (010)(\bar{1}01)$.

Les cristaux ont une direction d'allongement assez marquée suivant l'arête du prisme. Les cristaux examinés avaient environ 1 mm. de longueur.

b) Étude optique.

Les propriétés optiques de la forme α sont les suivantes :

Signe de la substance : Négatif.

Orientation de l'ellipsoïde des indices. — La bissectrice de l'angle obtus des axes (n_g) est perpendiculaire au plan de symétrie $g^1(010)$. La bissectrice de l'angle aigu (n_p) est presque perpendiculaire à la face $p(001)$ qui est en même temps un clivage facile. L'inclinaison faible, et qui n'a pas été mesurée, a lieu dans le sens du sommet O.

Constantes optiques. — La biréfringence de la face $p(001)$, qui, en raison de l'orientation de cette face, est très approximativement égale à $n_g - n_m$, est de 0,069.

La face $m(110)$ a l'une de ses deux directions d'extinction à 28° environ de la direction d'allongement, arête $mm(110)(\bar{1}10)$; l'autre est très sensiblement parallèle à l'arête $pm(001)(110)$.

L'angle des axes optiques n'a pas été mesuré. On s'est contenté d'en apprécier la valeur par l'examen en lumière convergente d'une lame de clivage p . Une semblable lame est presque perpen-

(1) La lettre F indique les angles fondamentaux utilisés dans le calcul des éléments du cristal.

diculaire à la bissectrice n_p . Les foyers des lemniscates apparaissent au bord du champ de l'instrument. (Microscope Nachet, objectif n° 7 ; lentille Bertrand.)

FORME β .

La forme β se présente généralement en aiguilles à contours déchiquetés, accolées entre elles en assez grand nombre. Elle se prête très mal à l'étude cristallographique.

Aussi, avant d'entreprendre cette étude, avons-nous multiplié les cristallisations, afin de nous procurer des cristaux moins mauvais que ceux que nous avons pu obtenir au début. Nous n'y avons réussi qu'à moitié par le procédé indiqué plus haut.

a) *Étude cristallographique.*

Ces cristaux étaient des aiguilles aplaties, de 2 à 3 cm. de longueur, de 0^{mm},2 à 0^{mm},3 de largeur et de 0^{mm},1 à 0^{mm},3 d'épaisseur. Au microscope, il est facile de constater que ces aiguilles possèdent parfois des faces terminales obliques, mais il est absolument impossible de déterminer la position de ces faces terminales. Leur seul caractère mesurable est d'avoir une arête dans le plan d'aplatissement faisant avec la direction d'allongement un angle plan de 124°, mesuré au microscope. Des stries parallèles à ces arêtes apparaissent, au microscope, sur la face d'aplatissement. Dans la zone d'allongement, on constate, au goniomètre, l'existence de plusieurs faces, probablement huit ; mais parmi ces huit faces, quatre sont tellement étroites, donnent des images tellement faibles, et par suite des pointés si défectueux, que nous préférons ne pas donner les incidences, assez discordantes, que nous avons pu constater sur elles.

En revanche, nous pouvons fixer avec une assez grande approximation les positions respectives des quatre autres faces entre elles, ou plutôt de deux d'entre elles, car les deux autres sont opposées par le centre aux deux premières. Leur angle est, à quelques minutes près, de 68°45' ou 111°45', suivant que l'on considère leur angle aigu ou leur angle obtus. On peut de plus constater que ces deux directions de face sont en même temps les directions de deux plans de clivage. Celui qui est parallèle à l'aplatissement est facile, mais l'autre, oblique au premier, est extrêmement facile, et cette extrême facilité est précisément la cause de l'allure déchiquetée des cristaux.

b) *Etude optique.*

La face d'aplatissement, seule, se prête aux mesures optiques.

En lumière polarisée parallèle, il est facile de constater que cette face donne une teinte grise de polarisation, à peine visible pendant la rotation.

Ce phénomène s'explique par l'observation, en lumière convergente, qui permet de constater que la face est presque perpendiculaire à un axe optique d'un cristal à deux axes. On s'assure de plus que le plan des axes optiques est *perpendiculaire à l'allongement de l'aiguille*. Enfin, l'observation des courbes isochromatiques, en lumière monochromatique, montre que l'une des bissectrices des axes optiques apparaît au bord du champ, du côté où se trouve l'angle dièdre obtus formé par la face d'aplatissement (clivage facile) et la face oblique (clivage très facile).

Nous reconnaissons volontiers que cette étude cristallographique et optique est incomplète, mais elle renferme l'ensemble des propriétés qu'il nous a été possible d'obtenir, non sans difficultés. On peut en tirer les conclusions suivantes :

Propriétés cristallographiques.

Système cristallin : Monoclinique.

Faces constatées : $p(001)$, $h^1(100)$.

Angle des normales aux faces : $ph^1(001)(100)$; observé, $68^\circ, 15'$.

Direction d'allongement : $ph^1(001)(100)$.

Clivage facile : $p(001)$;

Clivage très facile : $h^1(100)$.

Propriétés optiques.

Signe de la substance : Inconnu.

Orientation de l'ellipsoïde des indices. — Le plan des axes est perpendiculaire à l'arête $ph^1(001)(100)$ et par suite l'axe n_m est perpendiculaire au plan de symétrie $g^1(010)$. Un axe optique est presque perpendiculaire à la face $p(001)$ qui est en même temps un clivage facile.

FORME γ .a) *Etude cristallographique.*

La forme γ se présente sous l'apparence de petites lamelles, d'un beau jaune, d'aspect soyeux, ayant à peine $0^{\text{mm}},1$ de longueur.

On constate, au microscope, qu'elles ont la forme de rectangles

allongés, à contours nettement rectangulaires. Le plus souvent, elles sont empilées en assez grand nombre les unes sur les autres. Il est facile de s'assurer de plus, au microscope, que chacune d'elles se compose, en réalité, d'une série de feuillets. Un clivage très facile doit exister certainement parallèlement à la face d'aplatissement. On en voit la preuve le long des contours de ces lamelles. Mais leur minceur extrême ne permet pas de tenter la réalisation d'un clivage.

On ne peut songer non plus à mesurer l'angle de la face d'aplatissement avec les faces limitant cette face, soit suivant l'allongement, soit transversalement.

Non seulement la minceur de la lamelle, mais surtout sa structure feuilletée s'y opposent.

Les renseignements cristallographiques que l'on peut déterminer sur cette forme sont donc bien restreints.

b) Étude optique.

En lumière polarisée parallèle, on constate l'extinction des lamelles parallèlement à ses contours, et le signe *négalif* de la lamelle suivant sa direction d'allongement.

En lumière polarisée convergente, on constate que la lamelle est perpendiculaire au plan des axes optiques, la trace de celui-ci étant dirigée suivant la direction d'allongement de la lamelle; l'axe m_m est, par suite, dirigé suivant le petit côté du rectangle. On voit, de plus, que le foyer d'une des lemniscates est au bord du champ, et le centre près de l'autre bord.

Ces caractères sont d'accord avec l'hypothèse d'un cristal monoclinique, aplati, se clivant suivant p ou h^1 , et allongé suivant $pg^1(001)(010)$ ou h^1g . Ce cristal aurait de plus, le plan des axes optiques en coïncidence avec le plan de symétrie $g^1(010)$.

Enfin les lamelles sont polychroïques. On a :

Jaune clair parallèlement à la direction d'allongement ;

Jaune foncé perpendiculairement à la direction d'allongement, c'est-à-dire suivant n_m .

Comparaisons des formes α , β , γ .

Il nous reste à établir le fait capital de ce travail : l'incompatibilité des *trois* formes α , β , γ .

L'aspect extérieur, très différent, des trois formes est un indice, mais non une raison suffisante. Il pourrait se faire que ces diffé-

rents aspects résultent simplement du développement du même cristal suivant des directions différentes.

Il n'en est point ainsi.

Les trois formes sont toutes les trois monocliniques, mais elles ne peuvent pas être considérées comme appartenant à une même forme monoclinique.

Comparons leurs propriétés :

	α .	β .	γ .
Couleur.....	jaune	blanche	jaune
Direction d'allongement.....	$mm(110)(\bar{1}10)$	$pk^1(001)(100)$	$pg^1(001)(010)$ ou $h^1g^1(110)(\bar{1}10)$
Face d'aplatissement.....	néant	$p(001)$	$p(001)$ ou $h^1(100)$
Clivages.....	$p(001)$	$p(001)$ et $h^1(100)$	$p(001)$
Plan de symétrie $g^1(010)$ perpendiculaire à :	π_g	π_m	π_m
Clivage $p(001)$ presque perpendiculaire à :	Bissectrice π_p de l'angle aigu des axes optiques.	Un axe optique.	Bissectrice d'un angle formé par un axe optique et l'une des deux bissectrices des axes optiques.

Nous n'ajouterons pas de commentaires à ce tableau; il est suffisamment démonstratif par lui-même.

Conclusions. — Ainsi donc, nous avons bien le droit de conclure à l'existence de trois formes distinctes de la métadinitrodiphénylcarbamide :

L'une γ , stable seulement à la température ordinaire;

L'autre β , stable jusque vers 180° ;

La troisième α , stable jusqu'à la température de fusion 242° .

Les deux premières formes se transforment, par la chaleur sèche, en la forme α , et le phénomène n'est pas réversible.

La dissolution dans l'alcool de l'une quelconque de ces formes permet, suivant les conditions, d'obtenir la forme souhaitée.

Il resterait maintenant à donner l'explication de ce phénomène. Sommes-nous en présence d'un cas d'isomérisie physique ou d'isomérisie chimique? Avant d'être en droit de donner une réponse à cette question, il convient tout d'abord de multiplier les découvertes de faits analogues; nous nous efforcerons d'en obtenir.

(Travail fait au laboratoire de minéralogie théorique et appliquée de l'Université de Lyon.)

N° 176. — Sur les huiles d'acétone; par M. R. DUCHEMIN.

Dans un très intéressant mémoire sur les huiles d'acétone suint (*C. R.*, t. 128, p. 561; 27.2.99), MM. A. et P. Buisine ont indiqué la composition d'un échantillon d'huile d'acétone, résidu de la fabrication de l'acétone ordinaire par distillation sèche de pyrolignites de chaux; voici sur le même sujet quelques résultats d'analyses et quelques remarques.

Échantillon I.

78-85.....	17 %	} de 78 à 90 23 %
85-90.....	6	
90-95.....	7	
95-100.....	17	
100-110.....	36	
Au-dessus de 110.....	17	
	100	

Échantillon II.

78-80.....	15 %	} de 78 à 90 23 %
80-85.....	5	
85-90.....	3	
90-100.....	27	insol. eau : 55 %
100-110.....	38	
Au-dessus de 110.....	12	insol. bisulfite : 3 %
	100	

Échantillon III.

70-80.....	22 %	} de 70 à 90 30 %
80-90.....	8	
90-100.....	12	
100-110.....	23	
Au-dessus de 110.....	35	
	100	

Échantillon IV.

70-80.....	27 %	} de 70 à 90 35 %
80-85.....	4	
85-90.....	4	
90-100.....	9	
100-110.....	18	insol. eau : 50 %
Au-dessus de 110.....	38	insol. bisulfite : 6 %
	100	

(Les échantillons I et III distillés il y a plus d'un an proviennent respectivement des mêmes maisons que les échantillons II et IV).

La première constatation qui s'impose, c'est que si la composition de ces produits paraît être assez régulière pour les huiles d'une même provenance (I et II, III et IV), il n'en est pas de même pour celles d'origines différentes. C'est ainsi que les échantillons I et II renferment 23 0/0 de produits distillant avant 90° et 60 à 66 0/0 de produits passant entre 90 et 110°, tandis que les échantillons III et IV renferment 30 à 35 0/0 des premiers et seulement 27 à 35 0/0 des seconds.

Dès lors deux questions se posent quant à l'origine et à la forme de cette différence.

1° Provient-elle de la composition des pyrolignites de chaux qui ont servi de matière première, ou des différents traitements que l'on a fait subir aux huiles pendant la fabrication de l'acétone ordinaire ?

2° Ces huiles sont-elles toujours pauvres en cétones passant avant 90° et riches en cétones passant au-dessus de 90° et en particulier en méthylisopropylcétone et méthylpropylcétone ?

Les analyses suivantes faites sur trois échantillons, provenant d'une usine française vont répondre à ces deux questions.

Échantillons V et VI.

63-70.....	20 0/0	18 0/0
70-75.....	19	17
75-80.....	15	10
80-85.....	12	10
85-90.....	5	4
90-110.....	2	2
Au-dessus de 110...	27	39
	100	100
Insol. eau.....	42 0/0	45 0/0
Insol. bisulfite.....	35	33

Échantillon VII.

70-80	5 0/0	} de 70 à 90 18 0/0
80-85	4	
85-90	9	
90-110	2	
Au-dessus de 110.....	80	
	100	
Insol. eau	70 0/0	
Insol. bisulfite	76	

Ces trois échantillons, en effet, ne renferment que 2 0/0 de produits distillant entre 90 et 110°; or j'ai pu me procurer un échantillon de l'acétate de chaux gris employé comme matière première et constater qu'il ne renfermait que des traces de propionates, ce qui explique l'absence, presque complète, dans les produits de distillation, de méthylisopropylcétone et de méthylpropylcétone.

On peut donc déjà conclure que les variations de composition des huiles d'acétone sont dues aux différences de composition des pyrolignites de chaux ayant servi à leur fabrication.

En outre la proportion d'huile pour cent parties d'acétone qui pour la généralité des acétates de chaux gris atteint 5 à 6 0/0, ne s'élevait dans le cas présent qu'à 1,5 ou 2 0/0.

D'un autre côté les échantillons V et VI montrent que certaines huiles d'acétone peuvent contenir jusqu'à 51 0/0 de produits distillant entre 70 et 90°, alors que la plupart de celles que l'on peut se procurer n'en renferment guère plus de 35 0/0.

Cette variation dans la composition provient, sans aucun doute, de ce que l'acétone brute, une fois obtenue, est traitée par l'eau pour séparer les huiles et qu'une partie de la méthyléthylcétone qui distille à 78° et qui est soluble dans l'eau se dissout, pour se retrouver dans les queues d'opération de la rectification de l'acétone.

En outre, dans la plupart des usines françaises, les huiles une fois séparées par l'eau subissent plusieurs lavages qui les débarrassent de la plus grande partie des produits distillant entre 70 et 90°.

Il en est ainsi de l'échantillon VII qui, on me l'a assuré, a subi plusieurs lavages, tandis que les échantillons V et VI qui renferment encore 41 et 51 0/0 de produits distillant dans les mêmes limites de température n'en ont subi aucun après leur séparation par l'eau d'avec l'acétone.

En résumé : La composition si variable des huiles d'acétone provient : 1° des différences de composition des pyrolignites de chaux ayant servi de matière première ; 2° du plus ou moins grand nombre de lavages qu'on leur a fait subir.

Et pour les raisons précédentes ces huiles, loin d'être toujours riches en méthylisopropylcétone et en méthylpropylcétone, peuvent n'en renfermer que des traces et contenir au contraire jusqu'à 50 0/0 de leur poids de produits distillant avant 90° et en particulier de méthyléthylcétone.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 177. — Rapport des chaleurs spécifiques dans quelques carbures saturés gazeux; par MM. A. DANIEL et P. PIERRON.

Le rapport de la chaleur spécifique à pression constante à la chaleur spécifique à volume constant a été déterminé pour le méthane ($\frac{C}{c} = 1,27$); nous nous sommes proposé de le déterminer pour les autres carbures saturés gazeux, l'éthane, le propane, l'isobutane.

Les carbures étaient préparés par l'action du couple zinc-cuivre sur les iodures et débarrassés des carbures incomplets par les procédés habituels, puis analysés de manière à faire intervenir dans les calculs leur teneur en azote et oxygène; une seconde analyse, effectuée après l'expérience, permettait de constater si l'étanchéité de l'appareil avait été suffisante.

Le rapport des chaleurs spécifiques pour l'éthane a été mesuré par la méthode Clément et Desormes et par la méthode Kundt; cette dernière seule a été employée pour le propane et le butane; dans l'appareil, rendu aussi étanche que possible, le vide était fait à 5 mm. une première fois; puis on y introduisait le carbure dont la mesure devait être effectuée; et, deux fois de suite encore, on faisait le vide en remplissant chaque fois le tube de carbure; de cette façon, la quantité d'air encore contenue dans le tube était négligeable. L'appareil Clément et Desormes n'a été soumis qu'à un seul remplissage, à cause de sa capacité. Aussi a-t-il fallu tenir compte, dans les calculs, de l'air non expulsé.

Les calculs ont conduit aux chiffres suivants, moyennes de plusieurs expériences.

Éthane (méthode Clément-Desormes)	$\frac{C}{c} = 1,213$
Éthane (méthode de Kundt)	1,225
Propane (id.)	1,153
Isobutane (id.)	1,108

(Laboratoire de physique de la Faculté des sciences de Lyon.)

N° 178. — Action du magnésium et de l'aluminium sur leurs solutions salines; par M. Georges LEMOINE.

Les actions de présence, où un corps détermine une réaction sans s'altérer lui-même, sont de plus en plus fréquemment observées en chimie. Un phénomène de ce genre se produit en introduisant à froid du magnésium ou de l'aluminium dans les solutions de leurs sels usuels (chlorures, acétates, sulfates, azotates). Il se dégage de l'hydrogène. Avec les solutions concentrées (9 Cl = 1 lit.) et avec le magnésium ou l'aluminium très divisés, l'action est extrêmement vive; on pourrait en faire une expérience de cours. La quantité de gaz produit est beaucoup plus grande que celle qui correspondrait au poids de métal primitivement en dissolution.

On sait que le magnésium et même l'aluminium peuvent décomposer l'eau, mais avec une extrême lenteur à froid. Grâce à la présence d'une solution saline, la décomposition est donc beaucoup plus rapide: il se forme presque uniquement de l'oxyde hydraté, au moins avec le chlorure de magnésium:



Les expériences ont porté surtout sur le magnésium, à cause des recherches de M. Ditté sur l'aluminium qui leur sont connexes.

Limite de la réaction. — Le dégagement de gaz s'arrête au bout d'un temps plus ou moins long. Mais cette limite est factice: elle est due simplement à ce que le produit de la réaction (oxyde hydraté ou sous-sel) empêche les contacts; en effet, le liquide filtré, remis avec du nouveau métal, donne une réaction semblable.

L'état de division du métal n'a qu'une influence assez restreinte sur cette limite, qui est atteinte seulement au bout d'un temps différent. Ainsi, avec 5 cc. de chlorure de magnésium normal, le dégagement de gaz s'est arrêté lorsqu'on a obtenu (à 0° et 760 mm.):

2684 cc.	en	2 jours,	avec	6 gr.	de magnésium en poudre.
2524	—	4	—	6	— en lames.
1908	—	23	—	6	— en gros morceaux.

Si la décomposition de l'eau avait été complète, on aurait eu 5900 cc.

Dégagement de gaz avec diverses quantités de métal: par exemple, avec 1 gr., 2 gr., 6 gr., 18 gr. et 5 cc. de solution. — Mesurons l'hydrogène dégagé jusqu'à ce que la réaction s'arrête:



Dans un litre d'eau, il y a $\frac{1}{9} 1000$ ou 111 gr. d'hydrogène : le magnésium équivalent est en atomes, $\frac{1}{3} 111$ ou 55,5 atomes, ou, en poids, $\frac{1}{3} 24 \times 111$ ou 1332 gr. Il ne peut donc pas avec 1 gr., se dégager plus de 111 gr. d'hydrogène ni y avoir plus de 55,5 atomes de magnésium consommés. En fait, d'après l'expérience, il ne se dégage guère plus de 47 gr. d'hydrogène pour 1 litre de solution, à cause du dépôt insoluble produit : jusqu'à ce maximum pratique, le gaz dégagé est à peu près proportionnel au métal introduit. C'est ce que montrent le graphique (fig. 1) et les tableaux numériques ci-dessous :

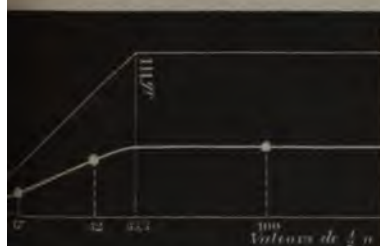
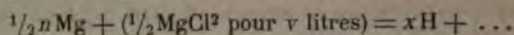


Fig. 1.

MgCl ²	{	n.....	8	17	33	42	100	300	
Cl = 1 lit.	{	x.....	8	13	31 ?	39	47	48	
(C ² H ³ O ²) ² Mg	{	n.....	34	"	"	"	101	303	
C ² H ³ O ² = 1 lit.	{	x.....	25	"	"	"	48	44	
SO ⁴ Mg	{	n.....	"	17	33	"	103	300	
$\frac{1}{2}$ SO ⁴ H ² = 1 lit.	{	x.....	"	8	16	"	48 ?	41	
(AzO ³) ² Mg	{	n.....	"	"	"	"	100	Réaction d'une excessive lenteur	
AzO ³ H = 1 lit.	{	x.....	"	"	"	"	21 ?		
Al ² Cl ⁶	{	n.....	"	21	"	41	129	376	
Cl = 1 lit.	{	x.....	"	15	"	29	39	41	
(C ² H ³ O ²) ⁶ Al ²	{	n.....	"	"	"	"	131	"	
C ² H ³ O ² = 1 lit.	{	x.....	"	"	"	"	43	"	
(SO ⁴) ³ Al ²	{	n.....	"	23	"	"	140	420	
$\frac{1}{2}$ SO ⁴ H ² = 1 lit.	{	x.....	"	8	"	"	42	38	
(AzO ³) ⁶ Al ²	Dégagement de gaz presque insignifiant.								
AzO ³ H = 1 lit.									

Dégagement de gaz pour diverses dilutions avec un grand excès de métal : par exemple, 6 gr. et 5 cc. d'une solution saline de diverses dilutions. — La réaction s'arrête au bout d'un temps très variable suivant la dilution : 2 ou 3 jours, pour les solutions concentrées (Cl = $\frac{1}{9}$ lit.); plusieurs mois, pour les solutions très étendues (Cl = 50 lit.), et alors la limite est difficile à préciser, de sorte qu'elle n'est donnée ci-dessous que sous toutes réserves.

Prenons pour exemple le chlorure de magnésium :



comme un litre d'eau renferme 111 gr. d'hydrogène, on ne pourra pas avec v litres de solution recueillir plus de $(111 \times v)$ grammes d'hydrogène. L'expérience montre que pour les dilutions usuelles ($\text{Cl} = 1$ lit. et $\text{Cl} = 20$ lit.) les variations de x sont à peu près proportionnelles à celles de v (fig. 2).

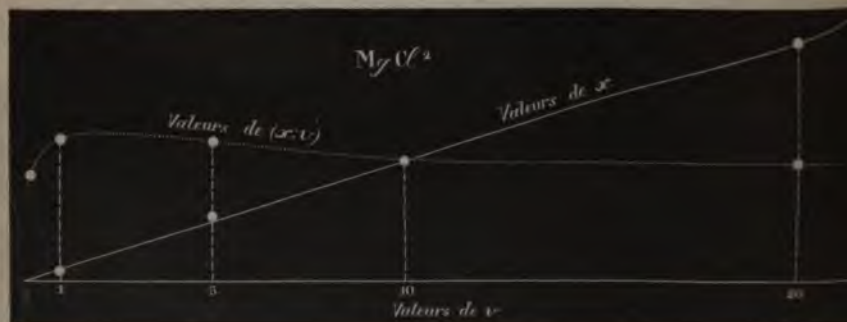


Fig. 2.

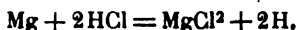
Sels de magnésium :

Valeurs de v	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{3}$	1	5	10	20	50
Maxima de x (111 : v).	12	37	111	555	1110	2220	5550
x observé	Chlorure...	2	12	47	225	390	1360
	Acétate	"	12	48	242	477	864
	Sulfate.....	"	13	48	172	353	?
	Azotate	"	"	21 ?	?	224	287
					(105 j.)	(117 j.)	"
D'où $\frac{x}{v}$	Chlorure...	18	36	47	45	39	39
	Acétate	"	36	48	48	48	43
	Sulfate.....	"	39	48	34	35	?
	Azotate	"	"	21 ?	"	22	14 ?

Sels d'aluminium :

Valeurs de v	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	1	5	10	20	50
Maxima de x (111 : v).	12	37	111	555	1110	2220	5550
x observé	Chlorure...	"	12	39	206	321 ?	695
	Acétate	"	"	43	225	407	814
	Sulfate.....	"	4 ?	42	270	362 ?	967
				(34 j.)	(127 j.)		"
D'où $\frac{x}{v}$	Chlorure...	"	36	39	41	32 ?	35
	Acétate	"	"	43	45	41	41
	Sulfate.....	"	12 ?	42	54	36 ?	48

Dégagement de gaz par l'action d'un acide sur un grand excès de métal. — Il résulte des faits précédents que lorsqu'un acide agit sur un excès de magnésium ou d'aluminium, il se dégage beaucoup plus d'hydrogène que le volume calculé d'après la réaction classique :



En effet, ce premier dégagement, rapide, est suivi d'un autre, de plus en plus lent, dû à l'action de présence du sel formé.

Avec 6 gr. de magnésium et 5 cc. d'acide chlorhydrique 1/10 normal, on aurait dû avoir 6 cc. d'hydrogène : on en a mesuré 320 cc. après 1 heure, 1580 cc. après 2 jours et le dégagement a encore continué.

Un grand excès d'aluminium, traité par de l'acide chlorhydrique plus ou moins étendu produit ainsi un dégagement d'hydrogène qui dure un grand nombre de mois et finit par donner un énorme dépôt blanc.

On a traité 170 gr. d'aluminium par 1280 cc. d'acide chlorhydrique bien refroidi à peu près trinormal ($3.27\text{ Cl} = 1\text{ lit.}$); le liquide a été analysé après filtration :

Après 34 jours : rapport ($\text{Al}^2 : \text{Cl}^6$).....	1.57
— 190 — —	2.82

On a traité de même un excès d'aluminium (102 gr.) par l'acide chlorhydrique étendu de 2 ou 3 volumes d'eau. Au bout de deux ans, le dégagement de gaz avait sensiblement cessé; il y avait un dépôt blanc considérable : il a été analysé après avoir été essoré et dissous dans l'acide azotique.

Rapport ($\text{Al}^2 : \text{Cl}^6$).....	2.28
--	------

Pour l'aluminium, on est ramené ainsi aux faits observés à un point de vue un peu différent par M. Ditte (*C. R. de l'Acad. des sciences*, année 1890, t. 110, p. 573 et 782; année 1898, t. 127, p. 919). On sait que M. Ditte a conclu que l'aluminium, par un contact prolongé avec les acides ($\text{SO}^4\text{H}^2, \text{AzO}^3\text{H}, \text{HCl}$) donne des sels basiques.

Analyses des solutions après l'action d'un grand excès de métal. — Ces analyses ont été faites sur le liquide restant après la réaction; on le filtre à la trompe; au besoin, on soumet à la presse; on dose le métal et le radical halogène ($\text{Cl}, \text{SO}^3, \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$).

Les dosages ont été faits de la manière suivante, ainsi que pour la préparation des solutions de teneurs connues :

Aluminium et magnésium : évaporation des dissolutions de

chlorure, d'acétate et d'azotate dans un double creuset de platine au bain de sable, puis calcination (méthode indiquée par M. Moissan pour l'analyse de l'aluminium commercial). On ajoute un peu d'eau et l'on fait une seconde opération semblable.

Chlore et ac. sulfurique par les méthodes ordinaires (AgCl , SO^4Ba).

Acide acétique, en chauffant l'acétate avec de l'acide métaphosphorique solide dans un courant de vapeur d'eau : l'acide acétique distillé est dosé par un essai alcalimétrique.

L'acétate d'alumine était préparé par double décomposition.

		Avant.	Après.
		^{gr}	^{gr}
MgCl^2	{ Chlore par litre	18,3	16,4
$\text{Cl} = 2 \text{ lit. environ}$	{ Rapport ($\text{Mg} : \text{Cl}^2$)	1,0	1,08
MgCl^2	{ Chlore par litre	6,7	6,2
$\text{Cl} = 5 \text{ lit. environ}$	{ Rapport ($\text{Mg} : \text{Cl}^2$)	1,0	1,1
$(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Mg}$	{ Magnésium par litre	2,16	1,9
$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 = 5 \text{ lit. env.}$	{ Rapport ($\text{Mg} : \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$)	1,1	1,2
SO^4Mg	{ SO^3 par litre	10,1	4,7
$\frac{1}{2}\text{SO}^4\text{H}^2 = 4 \text{ lit. env.}$	{ Rapport ($\text{Mg} : \text{SO}^3$)	"	1,0
SO^4Mg	{ SO^3 par litre	7,3	2,5
$\frac{1}{2}\text{SO}^4\text{H}^2 = 5 \text{ lit. env.}$	{ Rapport ($\text{Mg} : \text{SO}^3$)	"	1,0
Al^2Cl^6	{ Cl par litre	6,7	4,8
$\text{Cl} = 5 \text{ lit. environ}$	{ Rapport ($\text{Al}^2 : \text{Cl}^6$)	1,0	1,2
Al^2Cl^6	{ Cl par litre	1,9	1,4
$\text{Cl} = 20 \text{ lit. environ}$	{ Rapport ($\text{Al}^2 : \text{Cl}^6$)	1,0	1,3
$(\text{SO}^3)^3\text{Al}^2$	{ SO^3 par litre	6,8	0,7
$\frac{1}{2}\text{SO}^3 = 5 \text{ lit. env.}$	{ Rapport ($\text{Al}^2 : (\text{SO}^3)^2$)	1,1	2,7

On voit qu'avec le chlorure et l'acétate de magnésium, la modification chimique de la solution est insignifiante, ce qui rend l'action de présence très nette. Avec le sulfate de magnésium, il y a précipitation d'une partie de l'acide sulfurique à l'état de sous-sel; cette modification de la solution est encore plus marquée avec le sulfate d'aluminium.

Essai d'étude thermochimique de la réaction. — J'ai cherché à déterminer la quantité de chaleur dégagée d'après les méthodes de M. Berthelot, comme pour la solubilité d'un sel. On projette, par exemple, $0^{\text{gr}},266$ de magnésium en poudre dans 250 cc. d'une solution concentrée ($9 \text{ Cl} = 1 \text{ lit.}$); on agite; on a la température maximum après $3/4$ d'heure seulement, ce qui rend la correction de refroidissement assez délicate.

La différence des chaleurs de formation de MgO et H^2O est $(143^{\text{Cal}} - 69^{\text{Cal}}) = 74^{\text{Cal}}$; j'ai obtenu 70^{Cal} .

Mais il faut observer que la magnésie reste d'abord dissoute

dans le grand excès de chlorure (peut-être à l'état d'oxychlorure); le liquide ne donne de dépôt que le lendemain.

Interprétation de l'action de présence. — Elle doit avoir pour origine une décomposition partielle, si faible qu'elle soit, des solutions salines en magnésie libre et acide libre, qui détermine l'attaque du métal introduit (1). S'il s'agit du chlorure de magnésium, il doit se former d'abord un oxychlorure qui au premier moment reste en dissolution, mais qui se détruit bientôt en donnant de la magnésie qui se précipite. Le chlorure de magnésium ainsi formé agit comme le chlorure primitif, et l'on a une réaction *cyclique*.

A l'appui de cette interprétation, on peut remarquer que le phénomène est surtout marqué pour les chlorures et acétates de magnésium et d'aluminium.

A ces observations, il faut ajouter que le magnésium et l'aluminium peuvent se remplacer mutuellement dans ces réactions sur leurs solutions salines, et cela, quantitativement, en prenant des poids équivalents des deux métaux.

Dans l'action du zinc et du cobalt sur des solutions concentrées de leurs chlorures, on n'a obtenu aucun dégagement de gaz.

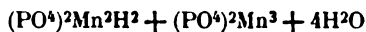
M. Caffin m'a beaucoup aidé dans ces recherches; je le prie de recevoir tous mes remerciements.

N° 179. — Décomposition du phosphate monomanganeux par l'eau à 0° et à 100°; par M. Georges VIARD.

La décomposition du phosphate monomanganeux



par l'eau, soit froide soit chaude, est connue depuis le travail d'Erlenmeyer et Heinrich (*Lieb. Ann. Ch.*, 1877), qui en ont fait connaître les points essentiels, à savoir que l'eau froide fournit un précipité cristallisé de phosphate dimanganeux $(\text{PO}^4)^2\text{Mn}^2\text{H}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ et l'eau chaude un précipité cristallisé



intermédiaire entre le di- et le trimanganeux et appelé par les auteurs phosphate ditrimanganeux.

(1) On pourrait essayer de préciser cette interprétation par un calcul fondé sur les formules adoptées pour l'hydrolyse; je me borne ici à l'exposé des faits observés.

Le phénomène était ainsi bien connu qualitativement; il l'était moins au point de vue quantitatif, les auteurs n'ayant effectué que 3 déterminations numériques, ce qui est tout à fait insuffisant pour suivre la marche de la réaction à 100°. Dans leurs expériences, des poids donnés de sel monobasique et d'eau froide (sans indication de température) étaient mis en digestion pendant 12 heures; après quoi le phosphate dimanganeux formé était séparé par filtration, séché et pesé; le liquide filtré était ensuite porté à l'ébullition dans un appareil à reflux jusqu'à ce que le liquide clair, séparé par filtration du phosphate ditrimanganeux déjà déposé, ne donnât plus de nouveaux cristaux en prolongeant l'ébullition; l'eau-mère restante était alors analysée. On voit qu'en employant ainsi la même prise d'essai pour étudier l'action de l'eau à froid et à chaud, le phosphate dimanganeux formé à froid se trouve soustrait à l'action ultérieure de la liqueur acide. On voit aussi que, le point d'ébullition s'élevant avec la concentration, on fait ainsi agir l'eau non à une température fixe, mais à une température d'autant plus élevée qu'on a affaire à une solution plus concentrée (1).

Pour ces diverses raisons, j'ai cru devoir reprendre l'étude numérique de cette réaction en faisant deux séries distinctes d'opérations aux températures fixes de 0° et 100°. Les dosages ont été faits par la méthode de Gibbs dont l'emploi est ici particulièrement commode, puisque le liquide contient toujours plus du double de la quantité d'acide phosphorique nécessaire pour la formation du phosphate ammoniaco-manganeux. Souvent, à titre de contrôle, l'acide phosphorique a été dosé dans une autre portion de la liqueur à l'état de phosphate de bismuth, selon Chancel.

Décomposition par l'eau à 0°. — Différents poids de phosphate monomanganeux ont été mis en digestion avec un poids donné d'eau dans des flacons placés dans une glacière et agités plusieurs fois par jour. Au bout de plusieurs jours (une douzaine et davantage), le précipité était recueilli et le liquide filtré analysé. Si on suppose que le manganèse resté dissous est à l'état de phosphate monomanganeux, on peut diviser par la pensée l'acide phosphorique total existant dans la dissolution en acide combiné et en acide libre, et le rapport R de l'acide total à l'acide combiné pourra servir de mesure à la décomposition plus ou moins considérable effectuée par l'eau. En appelant p et p' les poids de P_2O_5 et de

(1) Il est juste de remarquer que ce dernier inconvénient est peu important pour les trois déterminations en question, car elles se rapportent toutes trois à des concentrations assez faibles pour que le point d'ébullition soit extrêmement voisin de 100°.

MnO contenus dans une quantité donnée de liqueur, R est donné par

$$R = \frac{p}{p'} \times \frac{71}{142} = \frac{1}{2} \frac{p}{p'}. \text{ Les résultats sont donnés par le tableau}$$

suivant, dans lequel P représente le poids en grammes de phosphate monobasique réagissant sur 100 grammes d'eau, MnO et P²O⁵ les poids en milligrammes de ces corps contenus dans 1 gr. de liquide, et enfin D la densité de ce liquide.

P.	R.	MnO.	P ² O ⁵ .	D.
10	1.06	19.75	41.90	1.06
20	1.14	33.39	76.04	1.11
100	1.19	97.42	232.05	1.39

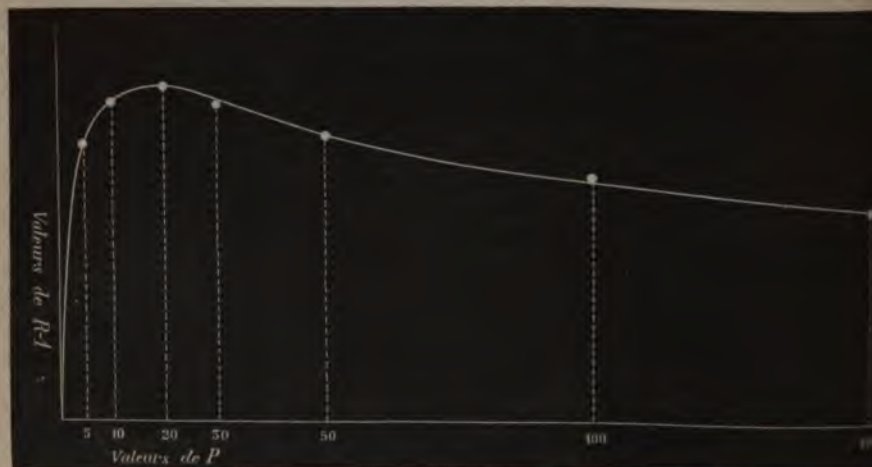
On voit que la décomposition est d'autant plus accentuée que la proportion de sel est plus forte. C'est bien ce qu'avaient observé Erlenmeyer et Heinrich et ensuite M. Joly. Aussi, avec un excès d'eau suffisant, le sel monobasique peut se dissoudre sans décomposition appréciable; c'est ce qui a lieu avec 1 gr. de sel pour 100 gr. d'eau.

Décomposition par l'eau à 100°. — Pour faire réagir à 100° des poids donnés d'eau et de phosphate monomanganéux, je les ai enfermés dans des tubes scellés placés horizontalement au fond d'un bain-marie maintenu en ébullition pendant une huitaine d'heures; les secousses produites par cette ébullition avaient l'avantage d'agiter continuellement le contenu du tube scellé. Celui-ci une fois ouvert, on filtrait son contenu dans un entonnoir chauffé, le plus rapidement possible, car si la liqueur acide se refroidissait au contact du précipité, elle le redissoudrait peu à peu. L'analyse du liquide filtré (1) a donné les résultats inscrits dans le tableau suivant :

P.	R.	MnO.	P ² O ⁵ .	D.
0.5	1.24	0.926	2.29	"
1	1.38	1.56	4.30	1.005
2	1.56	2.65	8.25	1.010
5	1.75	5.43	19.06	1.025
10	1.85	9.87	36.55	1.04
20	1.88	18.00	67.80	1.08
30	1.83	26.39	96.75	1.11
50	1.75	41.53	145.27	1.18
100	1.65	70.53	232.59	1.32
150	1.55	93.52	290.08	1.42
200	1.55	106.04	330.12	1.50
250	1.54	115.42	354.25	1.56
300	1.54	122.70	377.87	"
400	1.52	133.77	405.95	"

(1) Pour les fortes concentrations (P > 200) le liquide filtré laisse, après refroi-

On voit que pour des valeurs croissantes de P , R croît d'abord rapidement, atteint un maximum pour $P=20$ et décroît ensuite lentement pour devenir, à partir de $P=150$, presque constant et égal à $\frac{3}{2}$. Le graphique ci-dessous, où on a porté P en abscisse et $R-1$ en ordonnée, met bien en évidence ces variations :



Ainsi, tant que la proportion de sel monobasique ne dépasse pas 20 de sel pour 100 d'eau, la décomposition par l'eau à 100° est tout à fait analogue à celle des phosphates de baryum et de calcium, soit à froid (Joly, *C. R.*, 1883-84), soit à chaud (Viard, *Soc. Chim.*, 1898), analogue aussi à celle du même sel monobasique par l'eau à 0° : elle va en s'accroissant à mesure que la proportion de sel augmente. Pour une concentration plus forte, au delà de $P=20$, les choses se passent d'une façon tout opposée et la décomposition devient de moins en moins accentuée à mesure que la proportion de sel augmente, rappelant ainsi, dans une certaine mesure, les sels de mercure, bismuth et antimoine étudiés par M. Ditte.

Les trois déterminations effectuées jadis par Erlenmeyer et Heinrich ayant porté seulement sur trois concentrations voisines ($P=1$, $P=2$ et $P=4$) l'existence du maximum de R devait forcément leur échapper.

dissement, déposer des cristaux de phosphate monomanganeux. Ce dépôt qui, pour $P=200$ ne se fait qu'au bout de plusieurs jours, se produit pour $P=400$ dès que le liquide revient à la température ambiante

Quant au produit insoluble qui prend naissance dans l'action de l'eau à 100°, l'analyse montre qu'il est toujours formé de phosphate ditrimanganeux.

(Travail fait au laboratoire de M. Lemoine, à l'École Polytechnique.)

N° 180. — Action du brome sur le bromure d'isobutyle en présence du bromure d'aluminium anhydre; par M. A. MOUNEYRAT.

Je suis parti du bromure d'isobutyle



que j'ai obtenu en chauffant, au bain d'huile à 135-140° pendant cinq heures dans des matras de Wurtz scellés, de l'alcool isobutylique saturé de gaz bromhydrique à 0°. Après refroidissement du matras, on voit deux couches, on sépare celle qui contient le bromure, on la sèche et on distille en prenant ce qui passe entre 90-92°.

200 grammes de ce bromure sont placés dans un ballon parfaitement sec de 500 cc. de capacité surmonté d'un réfrigérant ascendant et porté à l'aide d'un bain-marie à la température de 50-55°. A l'aide d'une ampoule à brome, on ajoute en mince filet et en ayant soin d'agiter constamment, 60 gr. d'une solution bromée au tiers de bromure d'aluminium anhydre, puis de la même façon, 300 gr. de brome sec. Le dégagement d'acide bromhydrique s'effectue d'une façon très rapide si bien que l'opération est vite terminée. Ce terme est du reste facile à reconnaître par la disparition de l'atmosphère rougeâtre du ballon. A ce moment, on laisse refroidir, et on verse par petites portions la masse dans de l'eau distillée additionnée d'acide bromhydrique et de quelques fragments de glace. L'huile brunâtre qui tombe au fond du matras est décantée, lavée successivement à la soude et à l'eau distillée, on la sèche, puis on la soumet à la distillation fractionnée dans le vide. A côté d'un peu de bromure d'isobutyle qui n'est pas entré en réaction, on recueille après une série de distillations fractionnées sous la pression de 1^{mm},5 : 1° entre 74 et 80°, une très faible quantité de bromure d'isobutylène $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 > \end{array} \text{CBr}-\text{CH}^2\text{Br} \right)$;

2° la plus grande partie du résultat de ce cette bromuration passe entre 105-115°; surtout entre 110-113°. Ce liquide donne à l'analyse : Matière, 0^{gr},262; AgBr, 0^{gr},505 — soit en centièmes, trouvé : Br, 81.5 — calculé pour C⁴H⁷Br² : Br, 81.8.

Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie à l'aide du benzène comme dissolvant :

Poids de benzène.....	40,35	^{gr}
Poids de substance	2,47	
Abaissement	1°04	
	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁷ Br ³
Poids moléculaire.....	290	295

Cette analyse montre que ce corps est un tribromo-isobutane C⁴H⁷Br³; sa densité prise à 16° est égale à 2,188.

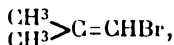
Quelle est la constitution de ce dérivé tribromé? On traite 100 gr. du dérivé par un excès de potasse alcoolique au bain-marie bouillant dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant jusqu'à ce qu'il ne précipite plus de bromure de potassium; on ajoute de l'eau et il se dépose une huile qui après dessiccation passe à peu près en entier à 155° sous la pression normale. Ce liquide donne à l'analyse : Matière, 0^{gr},214; AgBr, 0,378 — et en centièmes, trouvé : Br, 74,5 — calculé pour C⁴H⁶Br³ : Br, 74,76.

Ce corps répond donc à la formule C⁴H⁶Br³, qui est celle d'un dibromo-isobutène et provient de la réaction :



A 30 gr. de ce bromure d'isobutène C⁴H⁶Br², ajoutons un excès de brome et exposons le tout dans un matras, au soleil. Au bout de quelques jours, on trouve de gros cristaux, lesquels, lavés à la potasse et recristallisés dans le benzène, fondent en perdant du brome à 205°. L'analyse assigne à ces cristaux la formule C⁴H⁶Br⁴.

Caventou, d'une part (*Ann. Liebig*, t. 127, p. 93); Norton et Williams, d'autre part (*Ann. Liebig*, t. 9, p. 89), ont montré qu'en fixant du brome sur le bromure d'isocrotonyle



on arrivait à un tribromo-isobutane C⁴H⁷Br³, qui répondait évidemment à la constitution $\left(\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} > \text{CBr} - \text{CHBr}^2 \right)$. Ce dernier corps, traité au réfrigérant ascendant par un excès de potasse alcoolique, donne un dibromo-isobutène C⁴H⁶Br² qui a le même point d'ébullition que celui que j'ai obtenu, c'est-à-dire 155° sous pression normale; de plus, ce dibromure fixe deux atomes de brome pour

donner un tétrabromo-isobutane $C^4H^6Br^4$ qui fond, de même que celui que j'ai eu, à 205° , en se décomposant.

En présence d'une telle concordance, il est vraisemblable d'admettre que le dérivé tribromé que j'ai obtenu répond à la constitu-

tion du méthyl-(2)-tribromopropane (1,1,2) ⁽³⁾ $\begin{array}{c} CH^3-CBr-CHBr^2 \\ |^{(3)} \quad |^{(1)} \\ CH^3 \end{array}$.

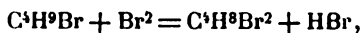
On a pour ce corps environ 55 0/0 du rendement théorique ;

3° Entre $128-135^\circ$ sous $2^{cm},6$ de pression, on recueille une petite quantité d'un bromure qui donne à l'analyse : Matière, $0^{gr},226$; AgBr, $0,435$ — soit en centièmes : trouvé, Br, 81.3 — calculé pour $C^4H^7Br^3$: Br, 81.8.

C'est un tribromo-isobutane isomère du précédent.

Au-dessus de 140° passe sous la même pression une petite quantité d'un corps brut qui est un tétrabromo-isobutane ainsi que je vais le prouver dans la suite.

Remarques. — J'ai essayé par ce procédé, en partant du bromure d'isobutyle $(CH^3)^2=CH-CH^2Br$ et en observant les proportions de l'équation suivante



à obtenir le méthyl-(2)-dibromopropane ⁽³⁾ $\begin{array}{c} CH^3-CBr-CH^2Br \\ |^{(2)} \quad |^{(1)} \\ CH^3 \end{array}$, je dois

dire que je n'ai jamais eu de bons rendements malgré les nombreuses tentatives que j'ai faites, soit en abaissant la température, soit en variant la proportion de bromure d'aluminium.

Préparation du bromure d'isobutylène $(CH^3)^2=CH-CH^2Br$. — Dans le but d'avoir un agent de bromuration moins énergique, j'ai remplacé le bromure d'aluminium par le chlorure d'aluminium comme agent de bromuration. Avec ce dernier corps j'ai pu obtenir des quantités notables de bromure d'isobutylène. Voici du reste comment j'ai opéré. A l'aide du dispositif de l'expérience précédente, j'ai ajouté à 200 gr. de bromure d'isobutyle



sec, 234 gr. de brome également dépourvu de toute trace d'eau. Puis à l'aide d'un tube à long diamètre, passant dans le bouchon, on fait tomber dans le ballon souvent agité du chlorure d'aluminium anhydre et finement pulvérisé, et cela par fraction de $0^{gr},20$, $0^{gr},30$, toutes les 5 minutes, jusqu'à ce qu'on ait un dégagement régulier d'acide bromhydrique. La réaction se passe à la température ordinaire. Il est inutile de chauffer. La réaction étant en

général très vive, il est nécessaire dans le cas où la masse menacerait de passer dans le réfrigérant, de refroidir le ballon avec de la glace. Cette réaction est terminée en moins de 2 heures, on décompose comme dans l'expérience précédente par l'eau glacée additionnée d'acide bromhydrique, on sèche et on distille dans le vide.

La plus grande partie du produit de la réaction passe entre 70-80° sous 1^m,5 de pression. Ce corps distille à la pression normale à 148-149° en perdant un peu d'acide bromhydrique. Il donne à l'analyse : matière, 0^{gr},21 ; AgBr, 0^{gr},365 — soit en centièmes, trouvé : Br, 73.9 — calculé pour C⁴H⁸Br² : Br, 74.0.

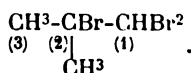
Ce corps est donc un dibromo-isobutane ; traité au réfrigérant ascendant et à la température d'ébullition du B.-M. par un excès de potasse alcoolique, il donne du bromure d'isocrotonyle

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} = \text{CHBr}$; ce dibromure est donc le méthyl-(2)-dibromo-
 $\text{CH}_3\text{-CBr-CH}_2\text{Br}$
 propane (1, 2) ⁽³⁾ ⁽²⁾ | ⁽¹⁾ . On a pour ce corps de 50 à 55 0/0

du rendement théorique.

Dans cette réaction, il se forme également, mais en quantité relativement faible, du tribromo-isobutane C⁴H⁷Br³.

Bromuration du méthyl-(2)-tribromopropane (2, 1, 1)



Comme dans l'expérience précédente, 200 cc. de méthyl-(2)-tribromopropane-(1,1)(2)[(CH³)²=CBr-CHBr²] additionné de 108 gr. de brome, sont placés dans un ballon porté à 60°. A l'aide d'un tube à gros diamètre passant dans le bouchon du ballon, on ajoute par petites portions, de 0^{gr},20 à 0^{gr},30, toutes les cinq minutes, du chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé, jusqu'à ce que l'on ait un dégagement régulier d'acide bromhydrique. La réaction une fois amorcée se continue d'elle-même assez rapidement ; aussi il est nécessaire à ce moment de remplacer le bain-marie à 60° par de l'eau maintenue à la température ordinaire ; si, malgré cela, la réaction est trop vive, on ajoute de la glace.

Lorsque tout le brome est absorbé, on détruit le chlorure d'aluminium par l'eau glacée comme dans les expériences précédentes. On lave successivement et à plusieurs reprises à l'eau distillée et au carbonate de soude. Comme ce dérivé bromé est très épais, on le dissout dans le benzène et on sèche cette solution benzénique

sur du chlorure de calcium. On distille d'abord au bain-marie, afin d'enlever la plus grande partie du benzène, puis dans le vide. Après élimination complète de C^6H^6 , on obtient tout d'abord un peu de tribromo-isobutane qui n'est pas entré en réaction. La plus grande partie du liquide passe entre $157-170^\circ$ sous $1^{mm},2$ de pression (à peu près en entier, entre $158-165^\circ$); sa densité à 16° est égale à 2,557. Il donne à l'analyse : Matière, $0^{gr},217$; AgBr, $0^{gr},437$ — d'où en centièmes, trouvé : Br, 85.58 — calculé pour $C^4H^6Br^4$: Br, 85.56.

Poids de benzène.....	50,901	
Poids de substance	2,588	
Abaissement	0°67	
		Calculé
	Trouvé.	pour $C^4H^6Br^4$.
Poids moléculaire.....	370	374

Ce corps est donc un tétrabromo-isobutane $C^4H^6Br^4$. Quelle est sa constitution? On voit que par ce procédé et en partant de $[(CH^3)^2=CHBr-CHBr^2]$, on ne peut avoir que deux dérivés tétrabromés isomères : le méthyl-(2)-tétrabromopropane (1, 1, 1, 2)



ou le méthyl-(2)-tétrabromopropane (11, 2, 3) $\begin{array}{c} CH^3Br-CHBr-CHBr^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$.

Le dérivé tétrabromé que j'ai obtenu, refroidi, soit avec de la glace, soit avec du chlorure de méthyle, ne cristallise pas; or le méthyle-(2)-tétrabromopropane (11, 2) est parfaitement cristallisé à la température ordinaire, il est donc vraisemblable d'admettre que le bromure fourni dans cette réaction est le méthyl-(2)-tétrabromopropane (11, 2, 3) $\begin{array}{c} (CH^3Br-CHBr-CHBr^2) \\ | \\ CH^3 \end{array}$. On a pour ce corps

environ 70 0/0 du rendement théorique. A côté, il se forme une faible portion de produits supérieurs. Il est bon pour toutes ces opérations de se mettre sous une hotte à bon tirage, car il se forme des produits qui piquent fortement les yeux.

N° 181. — Réactions des éthers chlorocarboniques des phénols; par M. Albert MOREL.

Les réactions des chlorocarbonates phénoliques, éthers dont nous avons indiqué en collaboration avec M. Barral (1) un procédé

(1) BARRAL et A. MOREL, *Bull. Soc. chim.*, août 1899; *Comptes rendus*, juin 1899.

commode et presque général de préparation, étaient inconnus jusqu'ici, excepté l'action de l'ammoniaque sur quelques-uns d'entre eux (1); tandis que celles des chlorocarbonates alcooliques sont au contraire étudiées depuis longtemps (2).

Nous avons pu nous rendre compte que les propriétés de ces éthers phénoliques sont assez différentes de celles de ces éthers alcooliques et que, dans les premiers, la fonction chlorure a une individualité plus marquée que dans les seconds, c'est-à-dire qu'elle diffère davantage des fonctions chlorures de $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ dans ceux là que dans ceux-ci.

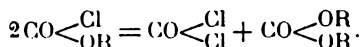
Nous avons vu, dans l'étude des réactions des chlorocarbonates phénoliques un moyen de fixer la nature de la fonction chlorure qu'ils renferment; c'est pourquoi nous nous sommes efforcés de rechercher des faits qui puissent les rapprocher soit des chlorures d'acides, soit des chlorures d'alcools.

Action de l'eau sur les chlorocarbonates phénoliques. — Une propriété caractéristique des chlorures d'acides est de donner, quand on les traite par l'eau, naissance à de l'HCl et à l'acide correspondant, tandis que les chlorures alcooliques ne sont pas saponifiés par l'eau de 100°. Ainsi se comporte le chlorophosphate

$\text{PhO} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ (3) qui, bien qu'insoluble dans l'eau froide, est saponifié soit par action lente de l'eau tiède, soit rapidement par l'eau à 80 ou 100°.

L'eau réagit-elle sur le chlorocarbonate de benzénol comme sur les chlorophosphates et donne-t-elle naissance à $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$?

Nous avons constaté que, dans les diverses conditions dans lesquelles nous avons opéré, l'action de l'eau a toujours pour premier effet de dédoubler la molécule suivant la réaction :



Ainsi, par exemple, nous avons chauffé 15 gr. de chlorocarbonate de benzénol, avec 10 gr. d'eau pendant une demi-heure à 80°, en agitant continuellement : nous avons alors recueilli un précipité d'une dizaine de grammes d'un produit cristallisé, in-

(1) KEMPF, *Journ. f. prakt. Ch.*, (2), t. 4, p. 405. — A. RICHTER, *ibid.* (2), t. 27, p. 501.

(2) ROSE, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 205. — BENDER, *D. ch. G.*, t. 19, p. 2268.

(3) A. MOREL, *Bull. Soc. chim.*, t. 21, n° 10.

colore, insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques. Ce produit lavé et recristallisé dans l'éther, fond à 78°; l'analyse l'a caractérisé comme étant le carbonate de benzénol $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.

Analyse : matière, 0^{gr},3452; CO_2 , 0^{gr},9210; H_2O , 0^{gr},1410 — soit en centièmes, trouvé : C, 72.7; H, 4.53 — calculé pour $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$: C, 72.8; H, 4.67.

L'eau ayant servi à la réaction, évaporée à siccité dans une cloche au-dessus de SO^4H^2 et de chaux sodée, ne laisse aucun résidu; elle ne contient pas d'éther phénolique et aucun acide, différent de HCl et de CO_2 , ne peut en être retiré.

Nous avons constaté que, lentement à froid, (8 jours à + 20°), après quelques heures à 50-60°, instantanément à 100°, le chlorocarbonate de benzénol se dédouble comme dans la réaction précédente; les gaz produits sont ceux qui résultent de la décomposition de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ par l'eau.

Des essais analogues sur les autres chlorocarbonates que nous avons décrits, nous ont donné les mêmes résultats.

En résumé, il nous a été impossible d'obtenir l'acide $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$ et l'action de l'eau sur les chlorocarbonates ne peut nous fixer sur la nature de cette fonction chlorure.

Action des solutions alcalines. — Le chlorocarbonate de benzénol se comporte au sein d'une solution de soude très faible comme dans l'eau. Au contact des lessives alcalines, à la température du laboratoire, il se produit une réaction très violente, avec un fort dégagement de chaleur et le chlorocarbonate est décomposé en carbonate double de benzénol qui se forme en quantité théorique et en oxychlorure de carbone qui réagit sur la soude.

Action des solutions salines. — Une décomposition analogue se produit avec les solutions de sous-acétate de plomb, de nitrate d'argent etc. moyennement concentrées. Dans toutes ces réactions le chlorure n'est attaqué qu'à l'état de COCl_2 , après rupture de la molécule.

Action des alcools à froid. — En général, les chlorures d'acides réagissent à la température ordinaire sur les alcools en donnant HCl et un éther. L'oxychlorure de carbone donne dans ces conditions le carbonate neutre $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$ et si l'on opère d'une façon ménagée, on obtient le chlorocarbonate $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$.

Les chlorocarbonates alcooliques, comme l'a montré Røse (1) ne réagissent pas à froid sur les alcools pour donner des carbonates doubles dialcooliques, mais seulement à la température d'ébullition (Røse n'a opéré que sur les quatre premiers termes de la série des alcools gras). La réaction a cependant lieu sur les alcools à froid, en présence de chlorure d'aluminium, d'après Pawlewski (2).

Les alcools à froid, même en présence de chlorure d'aluminium, sont sans action sur les chlorocarbonates phénoliques. Ceux-ci se dissolvent dans les alcools sans élévation de température; même après plusieurs heures, il ne se produit pas de dégagement d'HCl. ni de carbonate mixte. Le chlorocarbonate de benzénol, après plusieurs jours au sein des alcools méthylique ou éthylique absolus, se décompose partiellement en donnant un peu de carbonate double alcoolique et un peu de carbonate double de benzénol. L'adjonction de chlorure d'aluminium ne fait qu'activer la décomposition du chlorocarbonate et la formation des deux carbonates doubles.

Bien que les chlorocarbonates ne réagissent pas sur les alcools à froid, on ne peut pas pour cela admettre qu'ils ne soient pas des chlorures d'acides. Nous avons vu, en effet, que les chlorures

$\text{PhO} \begin{array}{l} \swarrow \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \searrow \text{OC}^6\text{H}_5 \end{array}$ et $\text{PhO} \begin{array}{l} \swarrow \text{Cl} \\ \text{OC}^2\text{H}_5 \\ \searrow \text{OC}^6\text{H}_5 \end{array}$ qui ne réagissent pas non plus sur

les alcools à froid, sont cependant bien des chlorures d'acides (3). L'action des alcools à chaud sur les chlorocarbonates suffit du reste à montrer qu'ils ne se comportent pas comme des chlorures alcooliques.

Action des alcools à chaud. — Les alcools réagissent à chaud, à une température variant avec l'alcool, sur les chlorocarbonates phénoliques. Ainsi, une molécule d'alcool éthylique absolu, chauffée avec une molécule de chlorocarbonate de benzénol, à l'ébullition pendant 20 minutes, donne naissance au dégagement de la quantité d'HCl théorique et on obtient du carbonate mixte $\text{CO} \begin{array}{l} \swarrow \text{OC}^2\text{H}_5 \\ \searrow \text{OC}^6\text{H}_5 \end{array}$ avec des rendements excellents. Une telle réaction n'a pas lieu avec un chlorure alcoolique, par exemple avec le chloracétate ou chloroglycolate de benzénol $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}_5 \end{array} \right.$, qu'on aurait peut-être pu

(1) RØSE, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 205.

(2) PAWLEWSKI, *D. ch. G.*, t. 17, p. 1205.

(3) A. MOREL, *Bull. Soc. chim.*, t. 24, n° 10; *Comptes rendus*, janvier et février 1899.

considérer comme l'homologue supérieur du chlorocarbonate de benzénol.

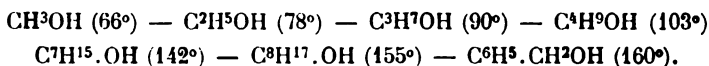
Action des alcoolates alcalins. — Cette action, même sur les alcoolates en solution dans un excès d'alcool est très violente, elle dégage beaucoup de chaleur. Le chlorocarbonate se décompose en carbonate neutre diphénolique et en COCl_2 ; l'oxychlorure réagit sur l'alcool et sur l'alcoolate et il donne un carbonate dialcoolique symétrique. Cette action n'est donc pas à utiliser pour préparer les carbonates mixtes.

Préparation des carbonates mixtes alcoyl-phénoliques. — Nous avons chauffé du chlorocarbonate de benzénol avec différents alcools absolus, pour obtenir des carbonates mixtes; nous avons constaté que la température à laquelle se produit le dégagement d' HCl , varie avec le poids moléculaire et la constitution de l'alcool.

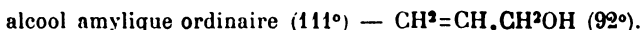
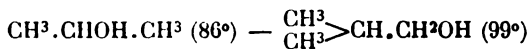
Cette température est d'autant plus basse que l'alcool a un poids moléculaire moins élevé, elle est un peu plus haute pour la série normale que pour les séries isomères; au moins pour les premiers termes, elle est assez voisine du point d'ébullition.

Cette attaque pour les alcools que nous allons citer se fait à peu près aux températures suivantes :

Série normale.



Séries isomères.



Un fait nous semble digne de remarque, c'est que les alcools qui transforment à la plus basse température la fonction chlorure du chlorocarbonate en fonction éther alcoolique, sont ceux qui transforment le moins facilement, c'est-à-dire avec les moins bons rendements la fonction éther phénolique en éther alcoolique (1).

Nous avons préparé, par ce procédé, une série de carbonates mixtes alcoylphénoliques, facilement purifiables par la distillation dans le vide, avec de très bons rendements. Nous avons déjà décrit plusieurs de ces éthers obtenus par le procédé que nous avons communiqué M. Cazeneuve et moi; nous ne décrirons que les corps nouveaux.

(1) CAZENEUVE et MOREL, *Bull. Soc. chim.*, 5 août 1898.

Carbonate de benzénol et de butyle normal $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^4\text{H}^9 \end{smallmatrix}$

Cet éther est un liquide incolore bouillant à 129-130° sous 25 mm.; sa densité à 0° est 1,0507.

L'analyse du produit rectifié dans le vide donne les résultats suivants : matière, 0^{gr},2505; CO², 0^{gr},6226; H²O, 0^{gr},1836 — soit en centièmes, trouvé : C, 67.78; H, 8.06 — calculé : C, 68.04; H, 7.21.

Carbonate de benzénol et d'heptyle normal $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^7\text{H}^{15} \end{smallmatrix}$

Cet éther, liquide incolore, bout à 136° sous 25 mm., sa densité à 0° est 1,0465.

L'analyse donne : matière, 0^{gr},3358; CO², 0^{gr},8821; H²O, 0^{gr},2527 — soit en centièmes, trouvé : C, 71.5; H, 8.03 — calculé : C, 71.18; H, 8.40.

Carbonate de benzénol et d'octyle normal $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^8\text{H}^{17} \end{smallmatrix}$

Cet éther est liquide, incolore, il bout à 145° sous 30 mm., sa densité à 0° est 1,0432.

L'analyse donne : matière, 0^{gr},3233; CO², 0^{gr},8490; H²O, 0^{gr},2552 — soit en centièmes, trouvé : C, 71.7; H, 8.7 — calculé : C, 72.0; H, 8.8.

Carbonate de benzénol et de capryle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^8\text{H}^{17} \end{smallmatrix}$

Liquide incolore bouillant à 142-145° sous 30 mm., sa densité à 0° est 1,0492.

L'analyse donne : matière, 0^{gr},3596; CO², 0^{gr},9442; H²O, 0^{gr},2997 — soit en centièmes, trouvé : C, 71.7; H, 9.2 — calculé : C, 72.0; H, 8.8.

Carbonate de benzénol et de benzyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OCH}^2.\text{C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$

C'est un liquide, légèrement coloré en jaune, bouillant à 180-190° sous 30 mm.; sa densité à 0° est 1,1366.

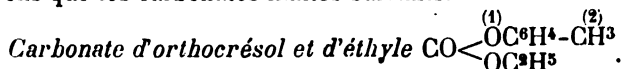
L'analyse donne : matière, 0^{gr},2190; CO², 0^{gr},5880; H²O, 0^{gr},1070 — soit en centièmes, trouvé : C, 73.2; H, 5.4 — calculé : C, 73.6; H, 5.26.

Il est indispensable pour obtenir cet éther de ne pas mettre un excès d'alcool benzylique, si l'on ne veut pas obtenir du carbonate

double de benzyle $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OCH}^2\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{OCH}^2\text{C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ qui bout à 200-210° sous 30 mm. et qu'il est très difficile de séparer de l'éther mixte.

L'action des alcools sur les chlorocarbonates des autres phénols que nous avons décrits M. Barral et moi est absolument la même que sur le chlorocarbonate de benzénol.

Nous avons pu obtenir ainsi les *carbonates de gaïacol et de quelques alcools*, en tout comparables à ceux que nous avons préparés à partir du carbonate neutre de gaïacol (1). Nous ne décrirons que les carbonates mixtes suivants.



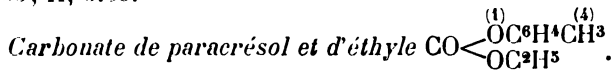
C'est un liquide incolore, bouillant à 132° sous 30 mm.; sa densité à 0° est 1,1271.

L'analyse a donné : matière, 0^{gr},3077; CO², 0^{gr},7539; H²O, 0^{gr},1941 — soit en centièmes, trouvé : C, 66.83; H, 7.01 — calculé : C, 66.66; H, 6.66.



Cet éther liquide et incolore bout à 135-138° sous 30 mm., sa densité à 0° est 1,1351.

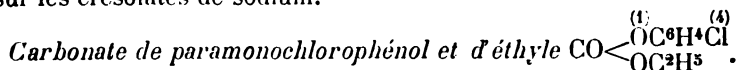
L'analyse a donné : matière, 0^{gr},2673; CO², 0^{gr},6487; H²O, 0^{gr},1759 — soit en centièmes, trouvé : C, 66.20; H, 7.31 — calculé : C, 66.66; H, 6.66.



Cet éther liquide et incolore bout à 138-140° sous 30 mm.; sa densité à 0° est 1,1389.

L'analyse a donné : matière, 0^{gr},3444; CO², 0^{gr},8405; H²O, 0^{gr},2404 — soit en centièmes, trouvé : C, 66.57; H, 6.98 — calculé : C, 66.66; H, 6.66.

Ces trois carbonates d'o. m. et p.-crésols et d'éthyle sont identiques à ceux qu'a obtenus Bender (2) par réaction de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ sur les crésolates de sodium.

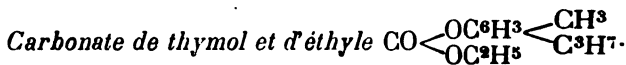


Cet éther liquide et incolore bout à 135-145° sous 30 mm., sa densité à 0° est 1,1726.

(1) A. MOREL, *Bull. Soc. chim.*, 1898, t. 49, p. 890.

(2) BENDER, *loc. cit.*

L'analyse a donné : matière, 0^{gr},2163; AgCl, 0^{gr},1496 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 17.14 — calculé : Cl, 17.70.



Cet éther bout à 145-154° sous 25 mm., sa densité à 0° est 1,1524; c'est un liquide incolore absolument identique à celui qu'a obtenu A. Richter (1) par action de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ sur le thymate de sodium.

L'analyse a donné : matière, 0^{gr},2776; CO², 0^{gr},7109; H²O, 0^{gr},200 — soit en centièmes, trouvé : C, 69.85; H, 8.0 — calculé : C, 70.27; H, 8.11.

En résumé, l'action des alcools sur les chlorocarbonates phénoliques constitue un excellent moyen de préparation des carbonates mixtes, il présente de sérieux avantages au point de vue des rendements, de la commodité et de la rapidité, et aussi de la pureté des produits.

Mesure des indices de réfraction des carbonates mixtes. — Nous avons déjà signalé (2) que les densités à 0° des carbonates mixtes de benzénol et des différents alcools vont en diminuant à mesure que le poids moléculaire de l'alcool éthérifié augmente (au moins pour les dérivés de la série normale); nous avons voulu voir si leurs indices de réfraction suivent la même loi. Nous avons mesuré ces constantes avec un réfractomètre de Pulfrich (nouveau modèle), muni d'un dispositif permettant de maintenir le liquide en expérience à une température absolument définie.

On sait que cet appareil utilise la réflexion totale des rayons de lumière monochromatique sur la surface du liquide : il donne des limites de réflexion extrêmement nettes et faciles à observer. Après élimination de toutes les causes d'erreur possibles et vérification de l'appareil nous avons obtenu les résultats suivants :

*Indices de réfraction pour la raie D par rapport à l'air à + 20°
des carbonates mixtes.*

Carbonate de benzénol et de méthyle à + 16°,1	<i>n</i> = 1,50221
— de benzénol et d'éthyle à + 16°,1	1,49093
— de benzénol et de propyle normal à + 16°,1...	1,48640
— de benzénol et de butyle normal à + 16°,1....	1,47951

(1) A. RICHTER, *loc. cit.*

(2) CAZENEUVE et MOREL, *Bull. Soc. chim.*, 5 août 1898; *Comptes rendus*, juillet 1898.

Carbonate de benzénol et de heptyle normal à + 16°, 1...	$n = 1,47812$
— de benzénol et octyle normal à + 16°, 1.....	1,47647
— de benzénol et isopropyle à + 16°, 1.....	1,48429
— de benzénol et isobutyle à + 16°, 1.....	1,47334
— de benzénol et isoamyle à + 16°, 1.....	1,47768
— de benzénol et de capryle à + 15°, 7.....	1,48224
— de benzénol et allyle à + 16°, 1.....	1,50258
— de benzénol et benzyle à + 15°, 7.....	1,49141
— de gaïacol et méthyle à + 15°, 7.....	1,51736
— de gaïacol et éthyle à + 15°, 7.....	1,50297
— de gaïacol et propyle normale à + 15°, 7.....	1,49872
— de gaïacol et isobutyle à + 15°, 7.....	1,46781
— de gaïacol et isoamyle à + 15°, 7.....	1,47087
— de gaïacol et benzyle à + 15°, 7.....	1,49265
— de thymol et éthyle à + 15°, 7.....	1,49981
— de paramonochlorophénol et éthyle à + 15°, 7..	1,51700
— d'ortho-crésol et éthyle à + 15°, 7.....	1,49399
— de méta-crésol et éthyle à 15°, 7.....	1,49522
— de para-crésol et éthyle à + 15°, 7....	1,49647

Dans une prochaine note nous décrirons l'action des chlorocarbonates phénoliques sur les phénols et les bases organiques.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Cazeneuve.)

N° 182.—Réaction des chlorocarbonates phénoliques (suite) (1);
par **M. Albert MOREL.**

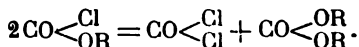
Action des chlorocarbonates phénoliques sur les phénols. — Nous savons d'après les travaux de M. Fatiano (2) et Pawlewski (3) que le chloro carbonate d'éthyle réagit sur le phénol pour donner un carbonate mixte. Nous avons essayé de faire réagir quelques phénols sur les chlorocarbonates de benzénol, de crésol, de thymol, de gaïacol, de mono-chlorophénol et nous avons constaté que les phénols n'étaient nullement éthérifiés. En chauffant une molécule de gaïacol, de crésol, de thymol, de naphthol, de chlorophénol, de benzénol, de nitrophénol, avec une molécule de l'un des chlorocarbonates que nous venons de citer, jusqu'à une température de 170°, nous n'avons observé aucune réaction. Au-dessus de cette température, il se dégage COCl_2 et finalement nous avons obtenu

(1) Voir *Bull. Soc. chim.*, t. 21.

(2) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1864, p. 49

(3) *D. ch. G.*, t. 47, p. 1205.

le phénol inattaqué et le carbonate double diphenolique résultant de la décomposition du chlorocarbonate :



L'éthérification ne marche pas mieux, si on l'effectue en présence de chlorure d'aluminium.

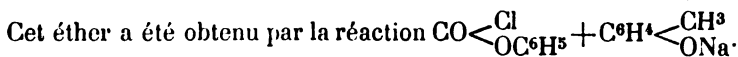
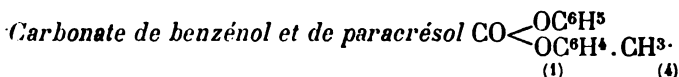
Action des chlorocarbonates phénoliques sur les phénates alcalins. — Cette action sur les phénates alcalins purs et secs est extrêmement vive, elle s'accompagne d'un tel dégagement de chaleur que l'éther se décompose. Il se fait du carbonate diphenolique provenant du chlorocarbonate et de l'oxychlorure qui réagit avec une telle violence sur les phénates alcalins que l'on obtient des produits goudronneux dont-il est difficile d'extraire un produit pur. Nous avons alors fait réagir les chlorocarbonates sur les phénates alcalins en solution aqueuse concentrée. On sait que l'oxychlorure de carbone réagit sur les solutions étendues de phénate alcalin à 50/0 en donnant du chlorocarbonate ou du carbonate neutre symétrique, suivant les conditions (1). Le chlorocarbonate ne réagit plus sur ces solutions étendues : mais il réagit sur les solutions aqueuses des phénates alcalins quand elles sont concentrées. Ce fait nous semble important, car si les propriétés de la fonction chlorure dans le chlorocarbonate diffèrent de celles des chlorures dans COCl_2 , il n'y a pas là de changement dans la nature de la fonction, mais seulement une atténuation de l'énergie réactionnelle.

Préparation des carbonates mixtes de deux phénols. — Nous dissolvons le chlorocarbonate d'un des phénols dans le benzène ou dans l'éther, puis nous y versons par petites portions une solution sodique aqueuse à 80 0/0 ou à 100 0/0 de l'autre phénol. Après agitation, un dégagement de chaleur se produit; il est alors bon de refroidir sous un courant d'eau; finalement on obtient une solution benzénique renfermant un carbonate diphenolique en quantité presque théorique et une solution aqueuse de NaCl sans formation de goudrons. De la solution benzénique incolore, il est facile d'extraire le carbonate neutre soit par distillation, soit par cristallisation. Les éthers ainsi obtenus sont caractérisés par l'analyse comme étant des carbonates mixtes de deux phénols. Ces éthers ne peuvent pas, croyons-nous être obtenus d'une autre manière; en effet nous avons reconnu qu'il est impossible de les préparer par réaction du chlorocarbonate phénolique sur le phénol. De plus, nous avons vu, en

(1) BARRAL et A. MOREL, *Bull. Soc. chim.*, t. 21.

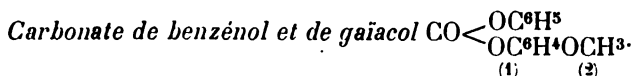
essayant l'action de l'oxychlorure de carbone soit sur un mélange de deux phénols (1 mol. de chaque) en tube scellé, soit sur une solution alcaline de ces phénols, nous obtenions toujours un mélange des chlorocarbonates de chacun des deux phénols et des carbonates neutres symétriques de chaque phénol, sans formation d'éther mixte. C'est là un fait qui indique combien les dérivés symétriques de l'acide carbonique ont plus de tendance à se former que les corps mixtes asymétriques.

En opérant comme nous l'avons dit plus haut, nous avons obtenu les éthers suivant :



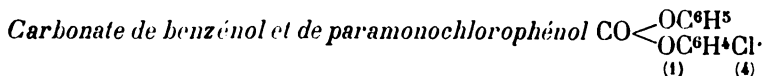
Il cristallise en fines aiguilles incolores ayant les mêmes caractères de solubilité que les carbonates phénoliques symétriques. Il fond à 94°.

Analyse : matière, 0^{sr},2602; CO², 0^{sr},7083; H²O, 0^{sr},1375 — soit en centièmes, trouvé : C, 73.5; H, 5.8 — calculé : C, 73.6; H, 5.2.



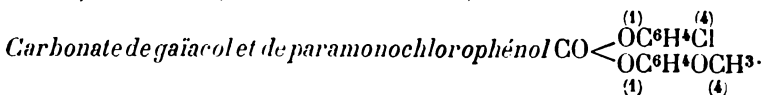
Cet éther a été préparé par la réaction $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}^4\text{OCH}_3 \end{smallmatrix} + \text{C}^6\text{H}^5\text{ONa}$; il fond à 82°.

Analyse : matière, 0^{sr},3025 — CO², 0^{sr},7639; H²O, 0^{sr},1444 — soit en centièmes, trouvé : C, 69.0; H, 5.3 — calculé : C, 69.4; H, 4.9.



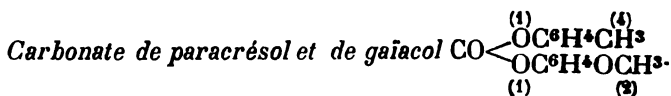
Cet éther a été préparé à partir de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$; il fond à 92°.

Analyse : matière, 0^{sr},2774; AgCl, 0^{sr},1553 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 13.84 — calculé : Cl, 14.3.



Préparé à partir de $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}^4\text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$, cet éther fond à 98°.

Analyse : matière, 0^{sr},3004; AgCl, 0^{sr},1592 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 13.11 — calculé : Cl, 12.8.



Obtenu à partir de $\text{CO} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^6\text{H}^4\text{CH}_3 \end{matrix}$, cet éther fond à 99°.

(1) (4)

Analyse : matière, 0^{gr}, 1791; CO_2 , 0^{gr}, 4721; H_2O , 0^{gr}, 0749 — soit en centièmes, trouvé : C, 71.8; H, 4.2 — calculé : C, 71.14; H, 4.35.

Action des bases azotées sur les chlorocarbonates phénoliques.

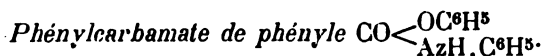
— En étudiant cette action, nous avons eu pour but la préparation des *carbamates phénoliques*, c'est-à-dire que nous nous sommes uniquement placés dans des conditions ménagées pour obtenir des éther mixtes. Quelques carbamates $\text{CO} \begin{matrix} \text{AzH}_2 \\ \text{OR} \end{matrix}$ non substitués,

ont déjà été obtenus de cette manière à partir des chlorocarbonates impurs préparés par Kempf et Richter. Nous avons cherché à en préparer un plus grand nombre ainsi que des carbamates substitués, en délimitant exactement les conditions de réaction pour obtenir le produit cherché. L'ammoniaque et les bases organiques ne réagissent pas à froid sur les chlorures alcooliques et il peut arriver, comme nous le signalerons dans une prochaine note sur les réactions de $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{COOC}^6\text{H}_5 \end{Bmatrix}$, que ces bases déplacent plus facilement la fonction éther phénolique que la fonction chlorure d'alcool. Il n'en est pas ainsi pour les chlorocarbonates dans lesquels la fonction chlorure est beaucoup plus facilement transformée en amide que la fonction éther phénolique, ce qui permet d'obtenir facilement les carbamates phénoliques. Néanmoins, si l'on veut préparer ces corps avec de bons rendements, il est indispensable de prendre certaines précautions. Ainsi, par exemple, si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec dans du chlorocarbonate phénolique, il se produit une réaction très vive, le liquide noircit et, finalement, on obtient un peu de carbamate $\text{CO} \begin{matrix} \text{AzH}_2 \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{matrix}$, de l'urée, du phénate d'ammo-

niaque avec des goudrons. Avec les bases mono et disubstituées réagissant seules sur les chlorocarbonates, il se passe des réactions trop vives pour qu'on obtienne des produits purs avec de bons rendements. Il est bien préférable d'effectuer ces réactions au sein d'un dissolvant : la solution des bases dans l'alcool absolu nous a donné de bons résultats. On pouvait craindre tout d'abord, en employant des alcoolates de bases, d'obtenir par réaction de l'alcool sous l'influence du dégagement de chaleur de la réaction, soit un

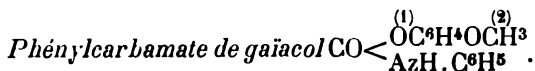
carbonate mixte, soit du carbamate alcoolique; mais il n'en est rien; l'alcool ne joue ici que le rôle de dissolvant, sans prendre part à la réaction qu'il ne fait que tempérer.

Préparation des carbamates phénoliques. — On verse une solution à 20 0/0 de deux molécules de la base dans l'alcool absolu, dans une solution également à 20 0/0 de 1 mol. de chlorocarbonate dans cet alcool, par petites portions, en agitant et en refroidissant. La réaction quoique vive, ne dépasse pas la formation du carbamate qu'on obtient ainsi très pur avec d'excellents rendements. Il suffit de filtrer pour séparer le chlorhydrate de la base, d'évaporer l'alcool sous pression réduite et de faire cristalliser dans l'alcool, l'éther ou le chloroforme etc. Nous avons ainsi préparé les *carbamates* de benzénol, de gaïacol, de crésol, de thymol, de paramonochlorophénol, sur lesquels nous ne nous arrêterons pas, car ils ont tous été bien décrits par les chimistes qui les ont obtenus par d'autres procédés; nous ne décrirons que quelques carbamates substitués.



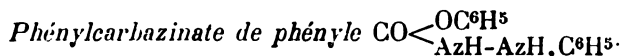
Cet éther amide fut obtenu par Hofmann (1), en chauffant le phénylcyanate et le phénol; il a été préparé par M. Cazeneuve et nous (2) en chauffant une solution alcoolique d'aniline avec du carbonate de benzénol. Nous l'avons obtenu très pur avec un rendement de 90 0/0 par le procédé que nous venons d'indiquer. Il cristallise en fines aiguilles incolores fusibles à 125°, 5.

Analyse : matière, 0^{gr}, 2721; Az, 15 cm.; pression, 748 mm.; température, 19° — soit en centièmes, trouvé : Az, 6.34 — calculé : Az, 6.52.



Ce corps cristallise en fines aiguilles incolores fusibles à 136°.

Analyse : matière, 0^{gr}, 3841; Az, 17^{cm}, 9; pression, 756 mm.; température, 20° — soit en centièmes, trouvé : Az, 5.40 — calculé : Az, 5.76.



Cet uréthane s'obtient à partir de la phénylhydrazine aussi facilement que les précédents. Il cristallise en petites aiguilles

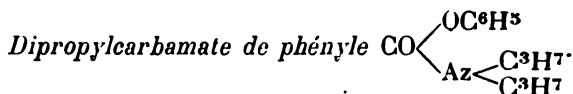
(1) HOFMANN, *D. ch. G.*, t. 4, p. 249.

(2) CAZENEUVE et A. MOREL, *Bull. Soc. chim.*, 5 août 1898.

fondant à 122-123°, qui ne se décomposent qu'au dessus de 200°. Il est doué de propriétés réductrices très énergiques.

Analyse : matière, 0^{gr}, 2294; Az, 24^{cm}, 9; pression, 751 mm.; température, 19° — soit en centièmes, trouvé : Az, 12.55 — calculé : Az, 12.28.

Tous ces uréthanes sont insolubles dans l'eau froide, presque insolubles dans l'eau bouillante, solubles dans tous les dissolvants organiques. Ils cristallisent très bien dans le chloroforme. Ils sont insolubles dans les acides dilués.



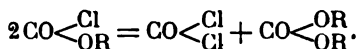
Les bases disubstituées réagissent sur les chlorocarbonates phénoliques, tout comme les bases monosubstituées. On obtient ainsi à partir de la dipropylamine bouillant à 100°, un uréthane liquide qui est purifié par distillation dans le vide; il bout à 168° sous 30 mm.

Analyse : matière, 0^{gr}, 2851; Az, 14^{cm}, 8; pression, 751 mm.; température, 20° — soit en centièmes, trouvé : Az, 5.98 — calculé : Az, 6.35.

En résumé, l'action des bases mono- et disubstituées sur les chlorocarbonates des phénols donne avec la plus grande facilité des corps jusqu'ici peu étudiés constituant le groupe important des carbamates ou uréthanes aromatiques.

Action des bases trisubstituées sur les chlorocarbonates phénoliques. — Nous avons pris comme exemple la pyridine, nous réservant de poursuivre cette étude sur d'autres bases trisubstituées. Théoriquement, ces bases doivent être sans action sur les chlorocarbonates, puisqu'elles ne peuvent donner naissance à un uréthane. Or nous avons remarqué, qu'en versant une solution dans l'alcool rigoureusement absolu, de pyridine pure et sèche (nous nous sommes assurés que cette solution ne contenait pas trace d'eau), dans une solution, dans l'alcool également absolu, de chlorocarbonate de benzénol, il se faisait une élévation de température considérable suffisant à faire bouillir l'alcool. Le liquide coloré en jaune clair provenant de la réaction est divisé en deux parts : l'une est traitée par l'eau; il s'y fait un précipité blanc cristallin, formé uniquement de carbonate de benzénol $\text{CO} \begin{cases} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{cases}$. La deuxième portion est mise à évaporer sous une cloche, au-dessus

de SO^4H^2 et de ponce potassique. Au bout de quelques jours, il ne reste plus que des cristaux de carbonate de benzénol, tandis que la pyridine a été absorbée par l'acide et que la potasse a retenu CO^2 et HCl . Sous l'action de la pyridine le chlorocarbonate a subi la décomposition que nous avons déjà signalée :



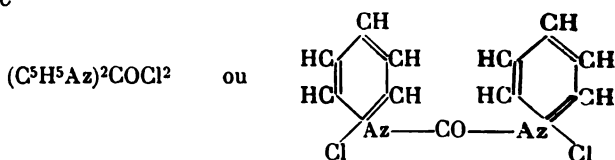
Mais le dégagement de chaleur produit par le mélange de la pyridine et du chlorocarbonate indique certainement qu'il s'est fait une combinaison entre ces deux corps. Cette réaction doit, très probablement, donner naissance à un produit d'addition très peu stable qui se décompose rapidement en carbonate de benzénol symétrique et en une combinaison de la pyridine et de COCl^2 . Nous avons pu saisir cette dernière combinaison et la caractériser malgré sa grande instabilité.

En effet nous avons dissous dans l'éther absolu de la pyridine pure, et nous y avons fait tomber du chlorocarbonate de benzénol dissous dans l'éther absolu refroidi dans la glace. Nous avons obtenu un dégagement de chaleur considérable et il s'est formé un précipité blanc légèrement jaunâtre. L'éther ayant servi de dissolvant abandonne par évaporation du carbonate double de benzénol en quantité théorique. Le précipité est un composé de COCl^2 et de pyridine; traité par l'eau il se décompose violemment en dégageant COCl^2 et de la pyridine. Nous avons également obtenu ce produit par réaction de COCl^2 sur la pyridine; en faisant tomber lentement une solution de COCl^2 à 10 0/0 dans le toluène, dans une solution de pyridine à 10 0/0 dans le toluène refroidi dans la glace, nous avons obtenu un précipité blanc jaunâtre, identique au précédent.

Ce corps est excessivement peu stable. Exposé à l'air, il se décompose en moins de dix minutes en pyridine et oxychlorure. Dans une cloche bien sèche, au bout d'une heure il brunit, et au bout de quelques heures il est complètement décomposé; dans le vide, il se décompose instantanément.

Un produit aussi peu stable est donc très difficile à purifier et à analyser. Nous avons dosé le Cl dans plusieurs échantillons venant d'être préparés, lavés plusieurs fois à l'éther anhydre et séchés dans du papier filtre bien sec. Nous avons obtenu des chiffres compris entre 28 et 32 0/0, dont la moyenne nous a donné 29.7; la théorie exige pour $\text{COCl}^2(\text{C}^3\text{H}^3\text{Az})$: Cl, 39.9, et pour $\text{COCl}^2(\text{C}^3\text{H}^3\text{Az})^2$:

Cl, 27.62. Nous croyons donc pouvoir attribuer à ce corps la formule

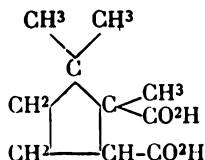


Nous comptons poursuivre ces recherches sur les combinaisons de l'oxychlorure de carbone et des chlorocarbonates avec les bases tertiaires, afin de fixer plus nettement la constitution des composés qui en résultent.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Cazeneuve.)

N° 183. — Sur la constitution de l'acide camphorique ; par M. G. BLANC.

Dans plusieurs mémoires récents (1), nous avons montré, M. Bouveault et moi que l'on devait représenter l'acide camphorique par le schéma suivant :



Les recherches qui ont conduit à ce résultat ont été faites d'une manière absolument indépendante et par deux voies entièrement différentes.

M. Bouveault ayant proposé cette formule quelque temps avant la publication de mon travail, il est juste qu'elle porte son nom et l'appellation « formule de M. Bouveault » qui désigne ce nouveau schéma est déjà adoptée dans la littérature chimique. Cette formule de constitution, établie analytiquement de toutes pièces étant adoptée, nous avons montré de plus, toujours sans aucune connivence l'un avec l'autre qu'elle explique parfaitement bien, à l'exclusion de toute autre formule tous les faits connus dans l'histoire du camphre (2).

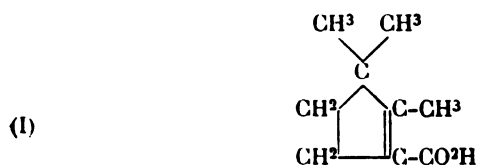
(1) L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 17, p. 990. — G. BLANC, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 533, et *Thèse de Paris*, 1899.

(2) L. BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.* (8), t. 19, p. 466 et 568. — G. BLANC, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 277, 285, 351 et 699.

Partant de là, et d'autant mieux que nos mémoires n'avaient soulevé aucune critique des auteurs mis par nous en cause (MM. Bredt et Tiemann entre autres) on était en droit de supposer que le problème était résolu, et c'est ce que je m'étais empressé de proclamer (1), quand un travail de M. W. H. Perkin jun. est venu tout remettre en question (2).

M. Perkin a abordé le sujet en suivant exactement le même chemin que moi, c'est-à-dire qu'il a tenté de déduire la constitution de l'acide camphorique de celle de l'acide isolauronolique. — Il s'agissait donc de déterminer la constitution de ce dernier acide ; c'est ce que j'ai fait d'abord et c'est ce que M. Perkin a fait également ensuite. Comme nous sommes arrivés l'un et l'autre à deux résultats différents, je crois utile, pour la clarté de la discussion de revenir un peu en arrière.

J'ai cru pouvoir dire que la constitution de l'acide isolauronolique était la suivante :



devant certains faits particulièrement probants et que je rappelle ici :

- 1° Cet acide est optiquement inactif.
- 2° L'oxydation nitrique donne l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique dissymétrique.
- 3° L'oxydation chromique donne l'acide diméthyl-33-hexanone-2-oïque.
- 4° Cet acide chauffé en tubes scellés à 300° donne quantitativement un carbure C^8H^{14} que j'ai appelé isolauroolène. — Cet isolauroolène soumis à l'oxydation manganique fournit le même acide diméthyl-33-hexanone-2-oïque.
- 5° L'isolauroolène traité par le chlorure d'acétyle en présence du chlorure d'aluminium donne une cétone $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{CO}.\text{CH}^3$ qui est identique avec celle que l'on obtient en traitant le chlorure d'isolauronolyle par le zinc méthyle.

Je rappelle également que ces faits qui ont servi d'établissement

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 536.

(2) W. H. PERKIN jun., *Chem. Soc.*, t. 73, p. 796.

à la formule (I) ne peuvent trouver d'explication simple et logique avec aucune autre.

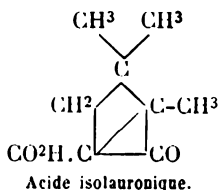
Voici maintenant le raisonnement qui a conduit M. Perkin à proposer pour l'acide isolauronolique un schéma différent du mien.

Lorsqu'on oxyde l'acide isolauronolique $C^9H^{14}O^2$ par le permanganate de potassium à une température très basse (au-dessous de 0°), on obtient un nouvel acide $C^9H^{12}O^3$, auquel les auteurs qui l'ont découvert, MM. Kœnigs et Meyer ont donné le nom d'acide isolauronique (1). Au cours de mon travail, j'ai nécessairement rencontré cet acide, qui constitue le premier produit d'oxydation de l'acide isolauronolique par le permanganate en solution alcaline, mais il m'avait paru doué de propriétés si étranges et sa formation même si extraordinaire que j'avais passé outre, me réservant d'y revenir plus tard. J'ai donc déterminé la constitution de l'acide isolauronique sans passer par l'intermédiaire de l'acide isolauronolique, et ceci d'une façon très simple, qui consiste à faire usage d'oxydants qui ne le fournissent point.

On verra, en effet, plus tard qu'il est nécessaire de connaître la constitution de l'acide isolauronolique pour trouver celle de l'acide isolauronique; cette condition étant même remplie, il peut encore subsister un doute, jusqu'à présent, du moins, car, je le répète, l'acide isolauronique est vraiment un corps étrange, dont les propriétés déroutent le raisonnement le mieux soutenu. Quoi qu'il en soit, c'est cet acide que M. Perkin a pris comme pivot de la discussion.

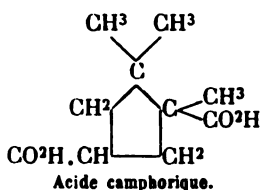
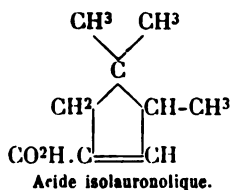
D'après M. Perkin, l'oxydation chromique de cet acide donne les acides diméthylsuccinique et diméthylhexanoïque; de plus, l'acide isolauronique, *acide cétonique*, soumis à la réduction au moyen de l'amalgame de sodium fournit l'acide dihydro-isolauronique avec un rendement presque quantitatif. Toujours d'après M. Perkin, cet acide dihydro-isolauronique est un *acide alcool* qui ne peut, par aucun procédé être transformé en lactone.

Tous ces faits permettent d'attribuer à l'acide isolauronique la constitution :



(1) KÖNIGS et MEYER, *D. ch. G.*, t. 27, p. 3467.

et il en résulte pour l'acide isolauronolique et l'acide camphorique les formules de constitution :



Ces formules ne se déduisent pas, il faut bien le dire, sans de nombreux tiraillements, et sans que l'on se trouve obligé de faire quelques hypothèses d'une vraisemblance parfois douteuse ; nous aurons d'ici peu l'occasion de discuter le raisonnement de M. Perkin en détail et sans plus insister, nous dirons seulement que, malgré la difficulté de leur déduction, ces formules sont les seules qui rendent compte des faits observés par M. Perkin.

Ainsi donc, nous arrivons tous deux, M. Perkin et moi, à la suite d'expériences décisives, dont l'interprétation ne donne lieu à aucune ambiguïté, à des conclusions entièrement différentes, car les deux schémas représentant l'acide isolauronolique s'excluent réciproquement. Le raisonnement qui nous a guidés l'un et l'autre étant parfaitement exact, *il s'ensuit que ce sont, ou les expériences de M. Perkin, ou les miennes* qui sont entachées d'erreur. Dans ces conditions, une vérification sérieuse s'imposait, et ce sont les recherches que j'ai effectuées dans ce sens que j'expose ici dans l'ordre suivant :

1° Reprise de mes anciennes expériences.

2° Recherches sur la constitution de l'acide isolauronique.

J'ai recommencé quelques-unes de mes anciennes expériences dans lesquelles j'ai supposé qu'une erreur avait pu se glisser et je me suis particulièrement occupé de l'activité optique de l'acide isolauronolique et des phénomènes qui se passent dans l'oxydation manganique de cet acide.

I. — Inactivité optique de l'acide isolauronolique.

J'ai annoncé à différentes reprises (1) que l'acide isolauronolique était inactif et qu'il en était de même de tous ses dérivés (entre autres des éthers éthylique, méthylique, propylique et du nitrile qui sont liquides et qu'il est aisé d'examiner). D'autre part, comme je

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 291 et 535; *Thèse de Paris*, 1899, p. 30.

n'ai pu dédoubler le sel de cinchonine, j'en ai conclu qu'il ne constituait pas un racémique, mais bien un composé inactif par constitution.

Or, d'après M. Perkin, l'acide isolauronolique est actif, son éther méthylque examiné dans un tube de $10^{\circ},2$ donne à 30° une rotation de $+7^{\circ},48''$, et l'éther éthylique, dans le même tube, une rotation de $+10^{\circ},12''$ à 29° .

Voilà déjà une première contradiction.

J'ai préparé par mon procédé de l'acide isolauronolique ; après deux cristallisations, cet acide a été examiné au tube de 50 cm. en solution alcoolique à 20 0/0. — On a constaté une légère rotation à droite d'environ $+0^{\circ},5'$.

L'acide fut alors soumis de nouveau à trois cristallisations répétées dans l'alcool étendu. Après ce traitement, examiné dans les mêmes conditions, on constatait encore une très légère rotation à droite d'environ $+0^{\circ},1'$ (1).

Enfin, après deux nouvelles cristallisations, *l'activité optique avait totalement disparu*. En outre, chaque fraction a été éthérifiée par l'alcool éthylique pur et absolu et l'éther produit, après distillation à la pression ordinaire, examiné au polarimètre dans un tube de 10 cm. Les différents éthers obtenus montraient une rotation variant de $+0^{\circ},6'$ jusqu'à 0° . L'éther éthylisalauronolique *rigoureusement pur et inactif* bout à 214° ($H = 760^{\circ}$) et possède une densité de :

$$D_{45}^{15} = 0,9551.$$

Cette expérience montre que l'acide isolauronolique entraîne avec lui une impureté qu'il est assez difficile de lui enlever et qui lui communique un faible pouvoir rotatoire. Il est facile de se rendre compte que 1/1000^e d'acide camphorique droit ou de tout autre corps possédant un pouvoir rotatoire semblable, imprimerait à l'acide isolauronolique une rotation de l'ordre de grandeur de celle observée par M. Perkin dans ses éthers soi-disant actifs et par moi dans des produits insuffisamment purifiés. — J'en conclus que les rotations observées par M. Perkin sont dues à un manque de pureté des éthers examinés.

Que M. Perkin purifie ses corps, il les verra comme moi diminuer de pouvoir rotatoire et bientôt devenir complètement inactifs.

(1) Le polarimètre qui a servi à ces expériences ne donne malheureusement pas la seconde comme celui de M. Perkin, mais je pense que dans le cas présent cette approximation est tout à fait superflue.

J'ai considéré ce résultat comme suffisamment probant et je n'ai pas fait d'expériences sur d'autres dérivés liquides de l'acide isolauronolique; du reste, les faits qui suivent montrent que c'est parfaitement inutile.

L'acide isolauronolique est tout au plus un composé racémique.

— Pour couper court à une discussion portant sur des rotations de quelques minutes et qui pouvait durer éternellement, j'ai fait l'expérience suivante. Je suis parti de l'anhydride racémo-camphorique

$\alpha\alpha$ et j'ai traité cet anhydride en solution chloroformique par le chlorure d'aluminium absolument comme s'il s'était agi de préparer l'acide isolauronolique au moyen de l'anhydride camphorique dérivé de l'acide camphorique droit.

Si l'acide isolauronolique est bien véritablement un corps actif, le composé obtenu en partant de l'anhydride racémo-camphorique

$\alpha\alpha$ doit nécessairement être différent et constituer sa modification racémique; si au contraire l'acide isolauronolique est inactif (ou racémique), on doit obtenir dans cette réaction un acide qui lui est identique. — Nous allons voir laquelle des deux hypothèses se vérifie.

J'ai d'abord préparé du camphre racémique d'après le procédé de M. A. Debiérne (1), je l'ai ensuite oxydé par l'acide nitrique de densité 1,3 et l'acide racémocamphorique ainsi obtenu (2) a été transformé en anhydride.

A 25 gr. de cet anhydride dissous dans 100 cc. de chloroforme sec, on ajoute d'un seul coup 25 gr. de chlorure d'aluminium; la réaction s'accomplit exactement de la même façon que dans le cas de l'anhydride dérivé de l'acide camphorique droit. Quand elle est achevée, on continue l'opération en suivant la marche déjà décrite.

50 gr. d'anhydride racémo-camphorique $\alpha\alpha$ ont donné 21 gr. d'un acide qui a été soigneusement comparé à l'acide isolauronolique.

On sait qu'entre un corps et son racémique, il existe toujours des différences de propriétés physiques (points de fusion, solubilités, propriétés optiques, etc...) qui permettent, quelquefois très aisément, de faire la distinction. C'est ainsi qu'entre l'acide camphorique droit α et son racémique $\alpha\alpha$ apparaissent des différences considérables.

(1) *Comptes rendus*, t. 128, p. 1110.

(2) Je me suis assuré de l'inactivité complète de cet acide.

Or, l'on n'observe rien de dissemblable entre les deux acides, objets de notre comparaison; la solubilité dans l'alcool a été trouvée la même, le point de fusion *exactement le même*.

Enfin, j'ai examiné les propriétés optiques. Il est assez difficile de se procurer des cristaux d'acide isolauronolique convenables pour une bonne mesure; néanmoins, quand cet acide est bien pur, on peut en obtenir de très convenables par évaporation lente d'une solution dans l'alcool absolu.

Or, si l'on recueille les cristaux qui se déposent, suivant les conditions de température, de pureté du produit et du degré de dilution de l'alcool, on en aperçoit de trois formes qui, examinés grossièrement, paraissent différentes, ce sont :

- 1° Des octaèdres allongés;
- 2° Des prismes affectant une forme hexagonale;
- 3° De grandes lames très minces.

Ces trois sortes de cristaux ont été examinés séparément.

Les premiers ont été reconnus appartenir au système orthorhombique, les seconds au système clinorhombique. Quant aux troisièmes, ils n'ont pu être mesurés; mais, examinés au microscope polarisant, en lumière convergente, ils ont montré avec la plus grande netteté le phénomène de la dispersion inclinée, caractéristique du système clinorhombique.

D'après cela, on serait tenté de soupçonner dans l'acide isolauronolique l'existence de deux acides cristallisant chacun dans un système différent (par exemple, dont l'un serait le racémique de l'autre). Il n'en est rien; l'acide isolauronolique est nettement dimorphe et l'on peut aisément transformer les cristaux les uns dans les autres. Une même dissolution peut, suivant les circonstances, fournir, soit des cristaux orthorhombiques, soit des cristaux clinorhombiques, lorsqu'elle est convenablement amorcée. J'aurais pu démontrer l'identité chimique absolue des deux substances constituant les deux espèces de cristaux en triant, par exemple, des cristaux clinorhombiques, les dissolvant dans l'alcool et provoquant la cristallisation en l'amorçant avec un cristal orthorhombique.

Les faits qui suivent m'en ont dispensé :

1° Le point de fusion des deux sortes de cristaux est exactement le même et situé à 135° (corr.);

2° Si l'on opère sur l'acide qui provient de l'acide $\alpha^+ \alpha^-$ racémocamphorique, on constate, de même, la présence des trois genres de cristaux (octaèdres, prismes hexagonaux, plaques minces) qui fondant exactement au même point (135° corr.).

Cette constatation est particulièrement significative. En effet, dans l'acide isolauronolique dérivé de l'acide $\alpha\alpha$ racémocamphorique, *il ne peut nécessairement exister qu'un seul acide qui serait l'acide isolauronolique racémique*. Donc les deux formes cristallines observées correspondent à un seul et même acide. Du même coup, l'identité de l'acide isolauronolique avec l'acide dérivé de l'acide $\alpha\alpha$ racémocamphorique se trouve démontrée.

Conclusions. — L'acide isolauronolique est donc tout au plus un racémique.

D'autre part, j'ai démontré (1) que l'acide isolauronolique donnait un sel de cinchonine que je n'avais pu réussir à dédoubler. Cet acide est donc vraiment inactif par constitution.

Il n'y a, en effet, aucune raison de supposer que lorsqu'on traite par le chlorure d'aluminium, l'anhydride camphorique dérivé de l'acide camphorique droit, en solution dans le chloroforme, l'on obtienne un composé racémique.

M. Debiegne (2) a montré, il est vrai, que le camphre est complètement racémisé quand on le chauffe en solution dans le toluène à 80° pendant 15 heures avec du chlorure d'aluminium; mais nous sommes loin des conditions dans lesquelles s'est placé M. Debiegne, car la réaction dans laquelle se produit l'acide isolauronolique s'opère à la température ordinaire et exige tout au plus trois quarts d'heure (elle est souvent terminée au bout de quinze à vingt minutes). Cela est tellement vrai que, si l'on épuise par l'éther les eaux mères desquelles on a précipité l'acide isolauronolique, on retrouve une quantité considérable d'acide camphorique qui a échappé à la réaction. Cet acide est de l'acide camphorique droit, *qui n'a subi aucune trace de racémisation* (3).

De plus, on peut, dans cette même réaction au chlorure d'aluminium, obtenir des composés saturés. Comme les deux atomes de carbone asymétriques de l'acide camphorique sont, dans ce cas, restés asymétriques, il s'ensuit que les corps obtenus doivent jouir du pouvoir rotatoire: c'est ce que l'expérience prouve, ainsi que je vais le montrer.

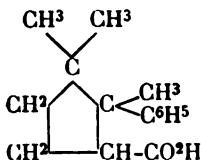
Acide phényldihydro-isolauronolique $C_{14}H^{19}CO^2H$. — C'est l'acide que M. Bürcker a obtenu en faisant réagir le chlorure d'aluminium

(1) *Thèse de Paris*, 1899, p. 31.

(2) *Loc. cit.*

(3) Dans une prochaine communication, j'indiquerai quelques corps nouveaux qui se forment en outre dans la réaction.

sur l'anhydride camphorique en présence du benzène (1). J'ai montré autrefois (2) qu'il devait posséder la constitution suivante :



Cet acide, comme on le voit, a conservé les deux mêmes carbones asymétriques que l'acide camphorique lui-même. On l'obtient aisément avec un bon rendement par le procédé indiqué par M. Bürcker; il est toutefois nécessaire de faire usage de benzène très pur, provenant d'une opération précédente, ou purifié par le chlorure d'aluminium.

L'acide brut obtenu peut être purifié par précipitation au moyen de l'acide carbonique, de son sel de soude. Malgré cela il retient de petites quantités de matières étrangères et, pour l'avoir tout à fait pur, il faut le soumettre à une série de cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther de pétrole léger.

L'acide phényldihydro-isolauronolique se présente sous forme de belles aiguilles incolores fusibles à 142° (3). Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, très peu soluble dans l'éther de pétrole léger.

En solution alcoolique à 50/0, il possède le pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = +6^{\circ}56' \text{ à } 20^{\circ}.$$

Ce pouvoir rotatoire ne varie pas par une série de fractionnements répétés du produit.

Ether méthylique $C^{14}H^{19}CO_2.OCH^3$. — Cet éther a déjà été décrit par M. Bürcker. On l'obtient directement en éthérifiant l'acide phényldihydro-isolauronolique en solution dans l'alcool méthylique par l'acide chlorhydrique gazeux.

Il se présente en magnifiques prismes appartenant au système clinorhombique.

J'en ai préparé un échantillon très pur qui fondait à $93-94^{\circ}$ après

(1) BÜRCKER, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 13, p. 901.

(2) G. BLANC, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 351, et *Thèse de Paris*, 1880, p. 108.

(3) Ce point de fusion ne peut être obtenu qu'après un très grand nombre de purifications, ou bien en partant d'un acide obtenu par la saponification d'un éther déjà très pur.

un très grand nombre de cristallisations dans l'alcool étendu. En solution alcoolique à 3 0/0 il possède le pouvoir rotatoire :

$$\alpha_D = + 11^{\circ}53' \text{ à } 24^{\circ}.$$

Ce pouvoir rotatoire n'a subi aucune modification en essayant de purifier davantage l'éther examiné.

Ether isobutylique $C^{14}H^{19}CO.OC^4H^9$. — Cet éther est en belles aiguilles fusibles à $71-72^{\circ}$, insolubles dans l'eau, modérément solubles dans l'alcool fort.

En solution alcoolique à 1,5 0/0, il imprime au plan de polarisation de la lumière une très légère rotation à gauche qui est voisine de :

$$\alpha_D = - 1^{\circ}30' \text{ à } 23^{\circ} (1).$$

Ce résultat qui n'a, en somme, rien d'extraordinaire m'ayant surpris, j'ai régénéré l'acide de cet éther isobutylique et je l'ai retrouvé avec son pouvoir rotatoire primitif sans aucune modification. L'acide ainsi régénéré fondait à $142-143^{\circ}$ et possédait le pouvoir rotatoire en solution alcoolique à 3,3 0/0 :

$$\alpha_D = + 6^{\circ}41 \text{ à } 24^{\circ}.$$

Chlorure d'acide $C^{14}H^{19}COCl$. — Ce corps est utile, car il permet d'obtenir aisément tous les éthers de l'acide phényldihydro-isolauro nolique qu'il est mal commode de préparer par éthérification directe.

On l'obtient de la manière suivante :

On mélange dans un matras bien sec 45 gr. d'acide et 40 gr. de pentachlorure de phosphore ; la réaction s'amorce bientôt et il se dégage de l'acide chlorhydrique ; le dégagement terminé, on abandonne le produit dans un lieu frais. Le lendemain, on trouve la masse entièrement cristallisée ; on l'essore rapidement à la trompe et les cristaux obtenus sont séchés sur une plaque poreuse que l'on place dans le vide au-dessus de la chaux vive pendant plusieurs jours.

Le corps obtenu constitue le chlorure de l'acide phényldihydro-isolauro nolique. Son analyse donne, trouvé : Cl, 10.73 — calculé pour $C^{14}H^{19}COCl$: Cl, 10.41.

Il se présente sous forme de belles aiguilles blanches fusibles vers 60° et qui sont très solubles dans tous les solvants neutres (éther de pétrole, benzène, tétrachlorure de carbone, chloro-

(1) Je donne ce nombre comme valeur tout à fait approchée.

forme, etc...) Il se décompose très aisément au contact de l'air humide et réagit avec les alcools en donnant les éthers correspondants.

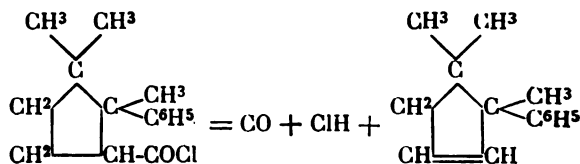
Il n'est pas distillable même dans le vide et se décompose à une température relativement basse (vers 150°) avec dégagement d'acide chlorhydrique et d'oxyde de carbone.



Le carbure $\text{C}^{14}\text{H}^{18}$ ainsi obtenu est un liquide un peu épais, incolore, bouillant à 195-200° (H=40 mm.). Son analyse donne, trouvé: C, 90.6; H, 9.6 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{18}$: C, 90.3; H, 9.7.

Il possède l'odeur des hydrures de naphthalène et se comporte comme un composé non saturé vis-à-vis du brome.

Sa constitution se déduit aisément de celle de l'acide phényldi-hydro-isolauronolique



Je n'ai pas entrepris l'étude de ce carbure dont l'intérêt est, du reste, tout à fait secondaire.

II. — Oxydation de l'acide isolauronolique.

Je n'ai pas repris l'étude de l'oxydation chromique et nitrique de l'acide isolauronolique que je considère comme suffisamment éclaircie. — En particulier, l'oxydation nitrique constitue certainement le procédé le plus pratique pour se procurer facilement l'acide α -diméthylglutarique. J'ai, par contre, cherché à élucider la nature des produits qui se forment dans l'oxydation manganique dans diverses circonstances.

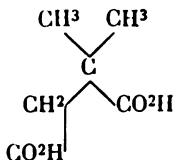
Oxydation manganique à 0° et au-dessous de 0°. — C'est la méthode de préparation de l'acide isolauronique. Cette préparation est très délicate si l'on veut obtenir un bon rendement, et elle demande beaucoup de soin et d'attention. La solution de permanganate ne doit pas être trop concentrée et doit être bien refroidie; il est bon d'entourer, comme le fait M. Perkin, le vase dans lequel se fait la réaction d'un mélange réfrigérant; enfin, une agitation violente est tout à fait nécessaire.

Quand on a séparé les oxydes de manganèse, la solution est éva-

porée à un petit volume au bain-marie, et, quand elle est froide, précipitée par un excès d'acide chlorhydrique. L'acide isolauronique qui se précipite est recueilli et l'eau-mère mise de côté pour être examinée ultérieurement. Une étude sommaire m'y avait fait découvrir la présence d'un acide huileux (1) et j'avais même pressenti qu'il devait être en partie formé d'acide diméthylhexanoïque (2). On va voir que mes pressentiments ne m'avaient pas trompé. Cette eau-mère est épuisée 5 fois à l'éther, et la solution éthérée agitée avec un excès d'une solution de bicarbonate de potasse. Après décantation et distillation de l'éther, il reste une très petite quantité d'une matière neutre, solide, de nature très probablement lactonique et qui, après cristallisation dans l'alcool étendu, fond à 118°. Cette matière neutre ne se forme qu'en quantité extrêmement faible et sa nature n'a, par ce fait, pu être déterminée exactement. Les acides qui s'étaient dissous dans le bicarbonate de potassium sont de nouveau précipités par l'acide chlorhydrique et extraits à l'éther. L'extrait éthéré est dissous dans l'alcool étendu, et la dissolution additionnée d'un excès de semicarbazide (3). On chauffe quelques heures au bain-marie, puis on chasse l'alcool et on attend 24 heures. Le précipité des semi-carbazones obtenu est recueilli et lavé avec une petite quantité d'eau. Le liquide d'où s'est déposé le précipité ci-dessus est fortement acidulé par l'acide chlorhydrique et extrait à l'éther. L'extrait éthéré cristallise rapidement du jour au lendemain.

Les cristaux obtenus sont séchés sur une plaque poreuse et recristallisés dans une petite quantité d'eau chaude. Ils fondent alors à 140-142°. L'anhydride obtenu par l'action du chlorure d'acétyle bout à 220-225°. Le dérivé phénylamidé fond à 187-188°.

L'acide obtenu est donc identique à l'acide diméthylsuccinique dissymétrique (4).



(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 282. — Par suite d'une erreur d'impression, les points d'ébullition de cet acide et de l'acide isolauronique sont trop élevés de 100°. Cette faute se voit, heureusement, très facilement.

(2) *Thèse de Paris*, 1899, p. 91.

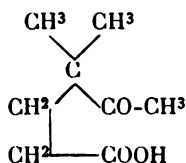
(3) On l'obtient très facilement par le procédé indiqué par M. Bouveault [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 21].

(4) Je ne puis m'empêcher, à propos de cet acide, de relever une assertion qui me paraît erronée. M. Bone (*Proc.*, n° 202, p. 5) prétend que, lorsque l'on

Le précipité des semicarbazones obtenu plus haut est soumis à une série de cristallisations fractionnées dans l'eau bouillante. On sépare ainsi très facilement deux produits :

Le 1^{er}, fusible à 248-249° avec décomposition, est très peu soluble dans l'alcool, même bouillant, insoluble dans l'eau. Traité par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, à la température du B.-M., il se décompose difficilement. Après extraction à l'éther, on obtient un acide qui, par cristallisation dans l'eau bouillante, se présente sous forme de belles aiguilles jaunes, fusibles à 133-134° et identiques avec l'acide *isolauronique* ;

Le 2^e fond à 188° avec décomposition. Il est soluble dans l'eau et l'alcool bouillants. L'acide chlorhydrique à 50 0/0 le décompose avec la plus grande facilité. L'acide obtenu par extraction à l'éther est un liquide huileux qui se prend rapidement en une masse de cristaux. Ceux-ci, essorés et convenablement purifiés, sont extrêmement solubles dans l'eau et fondent à 48-49°; c'est l'acide *diméthylhexanonoïque*



L'eau-mère primitive, séparée de l'acide *isolauronique* et qui a été épuisée à l'éther, est additionnée d'un fort excès d'ammoniaque et d'une solution de chlorure de calcium. Le précipité formé est recueilli, lavé, pesé et décomposé par la quantité calculée d'acide sulfurique étendu (en admettant que le précipité soit formé d'oxalate de chaux). On additionne du volume d'alcool et on filtre. On évapore la solution alcoolique et le résidu cristallise par le refroidissement.

On prépare cet acide par la condensation du malonate d'éthyle sodé avec le bromoisobutyrate d'éthyle, on obtient beaucoup plus d'acide α -méthylglutarique que d'acide $\alpha\alpha$ -diméthylsuccinique. Ceci est inexact. La condensation, faite dans l'alcool absolu, donne environ 4 fois autant du second que du premier. Quant à leur séparation, elle se fait avec la plus grande facilité par la distillation fractionnée des anhydrides sous pression réduite. Les deux anhydrides cristallisent immédiatement par le refroidissement. L'anhydride α méthylglutarique bout à 160° (H = 22 mm.) et fond vers 33-40°. Ce procédé est certainement supérieur à celui qui consiste à précipiter l'acide diméthylsuccinique par le chlorure de calcium en solution ammoniacale (Perkin). Il est possible que, dans ce cas, la séparation s'effectue convenablement; mais, ayant tenté d'essayer la méthode sur des produits d'oxydation qui contenaient de petites quantités de cet acide, je n'ai eu que de très mauvais résultats, la majeure partie restait non précipitée.

dissement. Les cristaux obtenus fondent à 100° et ont été complètement identifiés avec l'acide oxalique.

En résumé, l'oxydation de l'acide isolauronolique par le permanganate de potassium, à basse température, fournit principalement les acides suivants :

Acide isolauronique ;
Acide diméthylhexanonoïque ;
Acide diméthylsuccinique ;
Acide oxalique.

L'acide isolauronique est le produit principal ; quant aux trois autres, ils ne se forment qu'en quantité beaucoup moins considérable.

Oxydation manganique à la température ordinaire. — Si l'on exécute l'opération précédente à la température ambiante, on constate une notable élévation de température, et pour terminer l'oxydation, il faut employer une bien plus grande quantité de permanganate que dans le cas précédent (environ 45 gr. de permanganate pour 10 gr. d'acide isolauronolique au lieu de 17-18 gr.).

Le liquide filtré, débarrassé des oxydes de manganèse, est soumis au même traitement que tout à l'heure, et l'on y rencontre exactement les mêmes produits, mais dans des proportions tout à fait différentes.

L'acide isolauronique et l'acide diméthylhexanonoïque sont en quantité très faible.

Au contraire, on constate la présence d'une quantité considérable d'acide diméthylsuccinique et d'acide oxalique.

Oxydation de l'acide isolauronique par le permanganate à la température ordinaire. — 22 gr. d'acide isolauronique très pur, régénéré de son oxime, sont dissous dans la quantité théorique de potasse, et oxydés, par fraction de 4 à 5 gr. par une dissolution de permanganate de potassium à 4 0/0. On combat l'échauffement qui tend à se produire par un refroidissement convenable, de telle façon que la température ne s'élève pas au-dessus de 15 à 20°. On emploie environ, dans cette oxydation 70 à 75 gr. de permanganate. Après addition d'une petite quantité de bisulfite de sodium destiné à détruire le permanganate en excès, filtration et expression des oxydes de manganèse, la solution claire est évaporée à petit volume, refroidie et additionnée d'acide chlorhydrique. On constate un violent dégagement d'acide carbonique, et il ne se produit aucun précipité. On extrait le liquide à l'éther 10 fois. L'extrait éthéré se prend presque en masse, au bout de 2 à 3 jours.

La masse cristalline est séchée sur des plaques poreuses, et les cristaux obtenus sont purifiés par cristallisation dans l'eau chaude. Ils fondent à 141-142°, l'anhydride obtenu par l'action du chlorure d'acétyle, bout à 220-221°, et le dérivé phénylamidé fond à 188°. On a donc affaire à l'acide diméthylsuccinique. Les plaques poreuses sont concassées et épuisées à l'eau bouillante. L'extrait aqueux, traité par le bicarbonate de potasse, est épuisé à l'éther; dans le résidu de la distillation de l'éther, on trouve une très faible quantité d'une matière neutre dont la nature n'a pu être établie.

La solution des acides restant dans le bicarbonate de potasse est acidulée par l'acide chlorhydrique et de nouveau extraite par l'éther.

L'extrait éthéré, peu abondant, est traité par un excès d'une dissolution de chlorhydrate de semi-carbazide et d'acétate de soude; mais, même au bout de plusieurs semaines, aucune semicarbazone n'a pu être obtenue. Il n'y a donc point d'acide cétonique, en particulier point d'acide diméthylhexanonoïque.

Quant aux acides huileux, séparés de l'acide diméthylsuccinique et de la faible quantité de matière neutre citée plus haut, je n'ai pu arriver, vu la faible quantité que j'ai eue à ma disposition, à en tirer rien de précis.

L'eau mère primitive, qui a été épuisée à l'éther, est portée à l'ébullition et additionnée d'un excès de chlorure de baryum (pour précipiter l'acide sulfurique provenant du bisulfite de sodium).

Après filtration, on ajoute un excès d'ammoniaque et de chlorure de calcium. Le précipité calcique est traité comme dans les cas précédents. On obtient alors une quantité importante d'acide oxalique.

Dans cette opération, j'ai obtenu des quantités à peu près équivalentes d'acide diméthylsuccinique et d'acide oxalique (l'acide oxalique s'est trouvé trop faible).

En résumé, l'oxydation manganique de l'acide isolauronique fournit abondamment les acides diméthylsuccinique et oxalique, mais point trace d'acide diméthylhexanonoïque.

Oxydation de l'acide isolauronique par le mélange chromique.

— Pour cette opération, j'ai employé 16 gr. d'acide isolauronique et un mélange formé de 30 gr. de bichromate de potassium, 80 gr. d'acide sulfurique et 300 gr. d'eau. L'oxydation a été faite comme l'indique M. Perkin, par fraction de 1 gr. à la température du B.-M. Les produits de toutes les oxydations ont été réunis et abandonnés 12 heures dans un endroit frais. Par filtration on a récupéré 2^{gr},5 d'acide isolauronique inaltéré. Le liquide a ensuite

été épuisé 10 fois à l'éther ; l'extrait éthéré a été dissous dans l'ammoniaque étendue, additionné d'un excès de chlorure de calcium et la solution a été portée à l'ébullition. On a séparé le précipité de diméthylsuccinate de calcium et le liquide filtré a de nouveau été acidifié par l'acide chlorhydrique et épuisé à l'éther. Le résidu obtenu après évaporation de l'éther a été dissous dans une petite quantité d'eau, puis on a ajouté à la solution 6 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 8 gr. d'acétate de sodium.

Le tout a été chauffé deux heures au B.-M. et laissé ensuite 4 jours en repos. Le précipité obtenu a été recueilli, lavé avec une petite quantité d'eau et porté à l'ébullition avec 100 cc. d'eau.

On a filtré et évaporé presque à sec le liquide clair. Par refroidissement, on a obtenu *quelques milligrammes* d'une substance fondant vers 190° et qui peut être la semicarbazone de l'acide diméthylhexanonoïque.

Le précipité de semicarbazone de l'acide isolauronique pesait environ 3 gr. Cette expérience n'est pas concluante ; il est possible que je ne me sois pas placé dans les mêmes conditions que M. Perkin. D'ailleurs celui-ci ne les a pas exactement spécifiées et n'a pas donné le rendement en acide diméthylhexanonoïque ; il est probable qu'il ne doit pas être bien considérable. Je referai cette expérience si le besoin s'en fait sentir.

Dans toutes ces oxydations, j'ai eu besoin de séparer, entre autres produits, les acides diméthylhexanonoïque et isolauronique. Cette séparation se fait très bien au moyen de la semicarbazide. Comme ce procédé est coûteux, j'ai tenté d'essayer d'engager ces acides à l'état d'oximes et d'effectuer la séparation des oximes elles-mêmes par cristallisation dans l'alcool étendu.

Pour cela, le mél. des deux acides (1) est dissous dans un excès de potasse et additionné d'un léger excès (la moitié du poids du mélange) de chlorhydrate d'hydroxylamine. On abandonne le tout pendant 24 heures, puis on ajoute un excès d'acide chlorhydrique. Il se précipite une masse huileuse qui, par agitation, se solidifie peu à peu. On l'essore, on la lave avec un peu d'eau, et on la dissout dans l'alcool étendu bouillant. Par refroidissement, presque toute l'oxime isolauronique précipite. Cette oxime, après une seconde cristallisation dans l'alcool étendu, fond assez nettement à 230° (et non à 222°, d'après M. Perkin). Les eaux-mères de ce

(1) Bien que l'acide diméthylhexanonoïque soit extrêmement soluble dans l'eau, et l'acide isolauronique très peu soluble, le mélange est une huile qui ne peut être scindée par aucun solvant.

traitement contiennent l'oxime hexanonoïque. Celle-ci est beaucoup plus difficile à extraire, mais on y arrive encore assez aisément. Elle fond à 97°.

III. — *Recherches sur la constitution de l'acide isolauronique.*

Acide dihydro-isolauronique $C^9H^{14}O^3$. — La réduction de l'acide isolauronique par l'amalgame de sodium m'a fourni, comme à M. Perkin, l'acide dihydro-isolauronique fusible à 88-89° et non pas les produits signalés par Carl Meyer (1) et qui consistaient en une lactone fusible à 49-50°, donnant un oxyacide fusible à 143° et en un acide fusible à 80-81° qui, à l'analyse donnait les chiffres intermédiaires entre les formules $C^9H^{14}O^3$ et $C^9H^{16}O^3$. Nous allons néanmoins voir que l'on obtient, dans une autre réaction, au moins un des produits signalés par Carl Meyer.

L'acide dihydro-isolauronique qui a servi à ces expériences a été préparé et purifié de la manière suivante :

On dissout 10 gr. d'acide isolauronique dans un léger excès d'une dissolution de carbonate de soude, on étend la liqueur à 300 cc. et on ajoute, en une seule fois, 500 gr. d'amalgame de sodium à 3 0/0. Le lendemain, la solution est fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique et épuisée 5 fois à l'éther. La solution étherée est ensuite agitée avec un excès de bicarbonate de potasse. Après décantation et distillation de l'éther, il ne reste qu'un résidu neutre extrêmement peu abondant, d'une odeur très légèrement camphrée. Il est possible que ce soit la lactone $C^9H^{14}O^3$ de Carl Meyer, mais je ne puis l'affirmer avec certitude. La solution de l'acide de réduction dans le bicarbonate de potasse est traitée par un excès d'acide chlorhydrique, puis épuisée à l'éther. Après distillation de l'éther, le résidu est dissous à chaud, dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir par le refroidissement un liquide clair. Par évaporation lente, l'acide dihydro-isolauronique se dépose. On peut également le faire cristalliser dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Le rendement est sensiblement quantitatif.

L'analyse d'un échantillon a donné les résultats suivants, trouvé : C, 63.50 ; H, 8.30 — calculé pour $C^9H^{14}O^3$: C, 63.52 ; H, 8.23.

L'ac. dihydro-isolauronique cristallise en beaux prismes fusibles nettement à 89° (2). Il est peu sol. dans l'eau et l'éther de pétrole,

(1) C. MEYER, *Inaug. Dissert.*; Munich, 1895.

(2) Acide régénéré de son oxime.

très soluble dans l'alcool et l'éther. La dissolution dans le carbonate de soude dilué ne décolore pas le permanganate à froid, tandis que l'acide isolauronique agit, dans les mêmes conditions instantanément. Ce fait semble déjà montrer que la réduction a porté, non pas sur le groupe cétonique de l'acide isolauronique, mais bien sur la liaison (éthylénique ou triméthylénique) qui lui donnait son caractère incomplet, peu marqué, il est vrai. La preuve absolue va, du reste, en être bientôt fournie.

Dans aucun cas, l'acide dihydro-isolauronique ne peut, d'après M. Perkin, être transformé en lactone et, par conséquent, il s'ensuit que c'est un acide alcool β . Pareille conclusion est tout au moins téméraire quand on n'a pas, *de visu*, vérifié la présence du groupement alcoolique. C'est ce que M. Perkin n'a pas fait; sans cela, il se serait aperçu que sa formule n'était plus d'accord avec les faits.

L'acide dihydro-isolauronique n'est pas un acide alcool. — On a traité 5 gr. d'acide par un excès de chlorure d'acétyle et on a chauffé légèrement à reflux pendant 4 heures. Au bout de ce temps, l'excès de chlorure d'acétyle a été chassé et le résidu dissous dans l'eau tiède. Après filtration pour éliminer une trace de matière huileuse, la solution a été abandonnée à l'évaporation spontanée. Après quelques jours, il s'est déposé de beaux cristaux fusibles à 88-89° et consistant en acide dihydro-isolauronique inaltéré.

L'analyse a donné les résultats suivants, trouvé : C, 63.45; H, 8.34 — calculé pour $C^9H^{14}O^3$: C, 63.52; H, 8.23.

Ainsi donc, l'acide dihydro-isolauronique ne donnant pas de dérivé acétylé, n'est pas un oxyacide.

L'acide dihydro-isolauronique est un acide cétonique. — Pour le démontrer, j'ai préparé l'oxime et la semicarbazone, qui sont de belles matières cristallisées parfaitement caractéristiques.

Oxime $CO^2H.C^7H^{13}>C=AzOH$. — On l'obtient de la manière suivante : On dissout 5 gr. d'acide dans un excès d'une lessive de potasse, on ajoute 3 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 10 gr. d'eau. On attend 12 heures et on précipite par l'acide chlorhydrique. Le précipité grenu est lavé à l'eau et dissous dans l'alcool étendu bouillant.

Par refroidissement, il se dépose de beaux cristaux incolores, fusibles nettement à 210° en se décomposant.

L'analyse a donné les résultats suivants, trouvé : C, 58.66; H, 8.19 — calculé pour $C^9H^{15}AzO^3$: C, 58.38; H, 8.10.

Cette oxime est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool

elle peut être purifiée avec la plus grande facilité. L'acide chlorhydrique, à la température du bain-marie, la décompose avec quelque difficulté en remettant l'acide dihydro-isolauronique en liberté. On peut, par ce moyen, obtenir l'acide très pur (F. 89°).

Semi-carbazone $\text{CO}^2\text{H} \cdot \text{C}^7\text{H}^{13} > \text{C}=\text{Az}-\text{AzH}-\text{CO}-\text{AzH}^2$. — Pour l'obtenir, on dissout 5 gr. d'acide dans un léger excès d'une lessive de soude, on ajoute 3^{gr},5 de chlorhydrate de semi-carbazide, 10 gr. d'acétate de soude et une quantité suffisante d'eau. Au bout de 12 heures, on précipite par l'acide chlorhydrique, on lave à l'eau et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi de petits cristaux fusibles nettement à 229° en se décomposant.

L'analyse donne les résultats suivants, trouvé : C, 52.21 ; H, 7.45 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{19}\text{Az}^2\text{O}^3$: C, 52.86 ; H, 7.48.

Cette semi-carbazone est très peu soluble dans l'eau, peu soluble dans les dissolvants organiques. — L'acide chlorhydrique, à la température du B.-M., la décompose lentement en régénérant l'acide. C'est un second moyen pour avoir ce dernier tout à fait pur.

Réduction de l'acide dihydro-isolauronique, formation de l'acide tétrahydro-isolauronique $\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}^3$ *et de l'isolauronolide* $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^2$. —

Maintenant qu'il est bien clairement prouvé que l'acide dihydro-isolauronique n'est pas un acide alcool, mais bien un acide cétonique, il reste à trouver les positions respectives des deux groupes CO et CO^2H .

Or, cet acide distille sans aucune décomposition même à la pression ordinaire ; il ne peut donc être β -cétonique (1) ; d'autre part, il y a fort peu de probabilités pour qu'il soit α -cétonique. L'acide dihydro-isolauronique doit donc être un acide-cétone γ et son produit d'hydrogénation, l'oxy-acide γ correspondant doit pouvoir aisément être transformé en lactone ; c'est ce que l'expérience vérifie complètement.

J'ai effectué la réduction de l'acide dihydro-isolauronique de la manière suivante : 5 gr. de l'acide sont dissous dans une petite quantité d'alcool et la solution placée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. On ajoute en une fois 10 gr. de sodium en menus fragments et on chauffe au B.-M. bouillant.

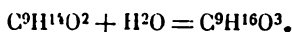
On entretient la réaction en versant de temps en temps un peu

(1) Il est facile de se rendre compte que l'acide dihydro-isolauronique ne rentre pas dans les quelques cas exceptionnels si ingénieusement invoqués par M. Perkin à propos de l'acide isolauronique.

d'alcool absolu. Quand tout le sodium a disparu, on ajoute avec précaution 100 gr. d'eau environ, on chasse l'alcool par évaporation au B.-M. et on neutralise presque complètement par l'acide chlorhydrique. On filtre pour enlever une trace de matière huileuse (provenant vraisemblablement du sodium). On acidifie alors fortement, on chauffe quelques instants au B.-M., et on épuise par l'éther la solution refroidie. Le produit d'extraction est agité avec un excès de bicarbonate de potasse; après distillation de l'éther, il reste un résidu peu coloré qui, par refroidissement se solidifie complètement. Les cristaux, après essorage sur une plaque poreuse, fondent à 53-54°. L'analyse donne les résultats suivants, trouvé : C, 69.82; H, 9.22 — calculé pour $C^9H^{14}O^3$: C, 70.13; H, 9.09.

Le produit neutre obtenu dans cette réduction se présente sous la forme de cristaux assez volumineux, durs, d'une faible odeur camphrée. Il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans les lessives alcalines chaudes, très soluble dans les solvants organiques.

Sa solution dans les alcalis, traitée dans certaines conditions par un acide, donne l'acide $C^9H^{16}O^3$



On est donc en droit de le considérer comme une lactone pour laquelle je propose le nom d'*isolauronolide*.

Acide tétrahydro-isolauronique $C^9H^{16}O^3$. — Il constitue le produit d'hydratation de l'isolauronolide. Pour le préparer, on opère de la manière suivante : on dissout à chaud la lactone dans la quantité juste nécessaire d'eau de baryte (en présence d'une goutte de phtaléine). La dissolution barytique est refroidie à 0° et additionnée de la quantité théorique d'acide chlorhydrique très étendu et également refroidi à 0° (en présence d'une goutte d'hélianthine). L'oxyacide se précipite immédiatement et on l'extrait avec l'éther. La solution étherée est séchée sur du sulfate de soude, et l'éther évaporé à une douce température. Le résidu, qui se prend en masse par le refroidissement est purifié par cristallisation dans le benzène, ou dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

L'oxyacide ainsi obtenu correspond à la formule $C^9H^{16}O^3$. L'analyse donne les résultats suivants, trouvé : C, 62.17; H, 9.42 — calculé : C, 62.21; H, 9.30.

Il cristallise en petits prismes incolores, un peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther, modérément solubles dans le benzène, presque insolubles dans l'éther de pétrole. Il fond à 142-143 et, par ébullition avec les acides étendus il redonne la lactone $C^9H^{14}O^2$.

L'acide tétrahydro-isolauronique peut également être retiré directement des produits de réduction de l'acide dihydro-isolauronique. La solution de bicarbonate de potasse avec laquelle on a lavé le produit de réduction est traitée avec précaution par l'acide chlorhydrique étendu à basse température. On obtient ainsi un acide huileux qu'on extrait à l'éther. La solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium et distillée au B.-M. Le résidu est repris par le benzène et bientôt on obtient une masse de cristaux que l'on purifie par une série de cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. — Ces cristaux fondent à 140-143° et sont identiques avec l'acide tétrahydro-isolauronique : l'analyse a donné les résultats suivants, trouvé : C, 62.48; H, 9.26 — calculé pour $C^9H^{16}O^3$: C, 62.21; H, 9.30.

Enfin, on peut obtenir l'isolauronolide et l'acide tétrahydro-isolauronique en réduisant directement l'acide isolauronique lui-même par le sodium au sein de l'alcool bouillant. On peut employer les mêmes proportions relatives d'acide et de sodium (5 gr. d'acide, 10 gr. de sodium); pendant l'opération on observe une coloration rouge intense qui disparaît graduellement. — Le rendement est un peu moins bon. Rendement de la première opération : 1 gr. de lactone, 2 gr. d'oxyacide, environ). Il n'est pas douteux, à présent, que l'isolauronolide (F. 53-54°) et l'acide tétrahydro-isolauronique (F. 142-143°) ne soient, respectivement la lactone et l'oxyacide (F. 50 et 143°) obtenus par Carl Meyer dans la réduction de l'acide isolauronique par l'amalgame de sodium. Comment se fait-il que, dans les mêmes conditions, ni M. Perkin, ni moi, n'avons pu les obtenir, c'est ce que je ne chercherai pas à savoir; l'important était de les retrouver et je pense y être arrivé.

Conclusions. — Des expériences qui précèdent, il se dégage clairement que :

1° L'acide isolauronolique est bien réellement un composé inactif par constitution; par conséquent sa molécule ne renferme pas de carbone asymétrique;

2° L'acide diméthylhexanonoïque
$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{CO}^2\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \end{array}$$
 est

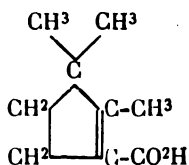
bien réellement le produit *direct* de l'oxydation de l'acide isolauronique par le permanganate, sans passer par l'intermédiaire de l'acide isolauronique. Quant à ce dernier, son oxydation manganique fournit les acides $\alpha\alpha$ -diméthylsuccinique et oxalique en quantités à peu près correspondantes.

3° Il est possible que l'oxydation chromique de l'acide isolauronique conduise à l'acide diméthylhexanonoïque; mais, dans ce cas, il doit y avoir isomérisation préalable (par l'acide sulfurique du mélange chromique) comme je l'expliquerai plus loin.

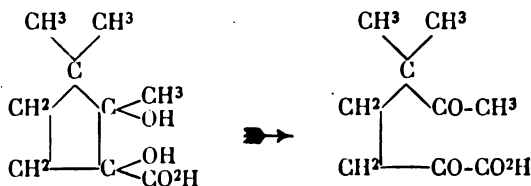
4° L'acide isolauronique $C^9H^{12}O^3$, fournit, par réduction au moyen de l'amalgame de sodium, l'acide dihydro-isolauronique $C^9H^{14}O^3$. Cet acide dihydro-isolauronique *n'est pas un acide alcool*, car, non seulement il ne donne point trace de dérivé acétylé quand on le traite par le chlorure d'acétyle, mais encore, on peut y mettre la fonction cétonique en évidence avec la plus grande facilité (Oxime F. 210 — semicarbazone F. 229). Lorsqu'on le réduit par le sodium et l'alcool bouillant, on obtient le sel de sodium d'un oxyacide $C^9H^{16}O^3$. Celui-ci, traité par l'acide chlorhydrique, fournit l'acide libre (acide tétrahydro-isolauronique F. 142-143) et en même temps une lactone $C^9H^{14}O^3$ (isolauronolide F. 53-54").

Par conséquent, les résultats nouveaux sur lesquels M. Perkin se base pour établir sa formule, sont controuvés, puisque l'acide alcool β de M. Perkin se trouve être un acide γ cétonique.

Cherchons maintenant à donner une explication logique des expériences que nous venons de décrire (1). Il a déjà été dit que la seule formule possible pour l'acide isolauronolique était la suivante :



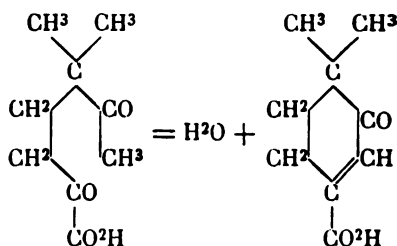
L'oxydation manganique de cet acide donne normalement :



mais, l'acide ainsi obtenu en liqueur alcaline étant un acide δ -céto-

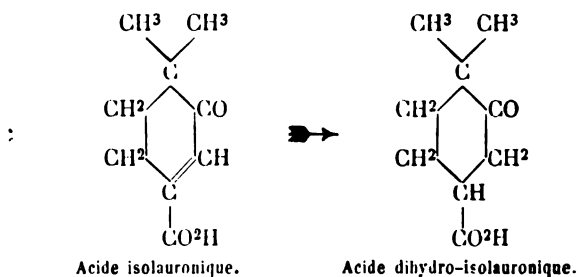
(1) Le raisonnement qui va suivre a été déjà établi par M. Bouveault [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 464] bien avant l'exposition de ces faits.

nique, doit, d'après les recherches de Hagemann et Knoevenagel (1), former immédiatement sa chaîne en donnant un dérivé de la série hydroaromatique :



Or, cet acide est un acide cétonique γ , il doit donc distiller sans décomposition, et c'est effectivement ce qui se passe; de plus, c'est un acide cétonique $\alpha\beta$ non saturé. Un tel corps doit, lorsqu'on le soumet à la réduction, fixer H^2 sur la liaison éthylnique, la fonction cétonique restant intacte; ce fait, absolument curieux et qui peut paraître extraordinaire est parfaitement d'accord avec les récentes expériences de MM. C. Harries et F. Kaiser (2) et les théories de J. Thiele (3).

Or, c'est encore précisément ce qui arrive; l'acide dihydro-isolauronique est un acide cétonique saturé.



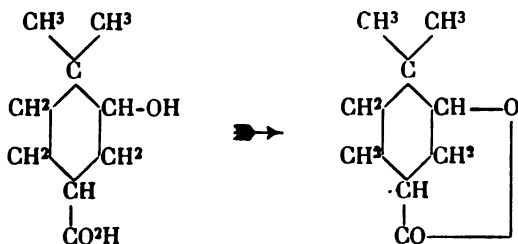
On voit, de plus, que la réduction plus avancée de l'acide dihydro-isolauronique le transforme en γ -oxyacide, l'acide tétrahydro-

(1) *D. ch. G.*, t. 26, p. 876.

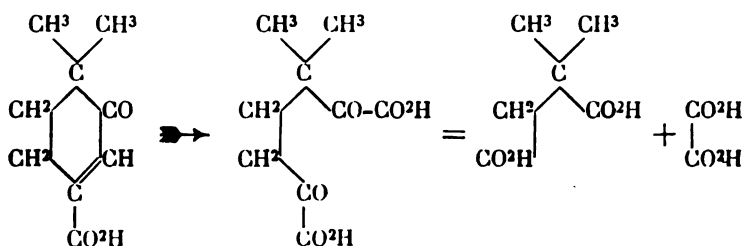
(2) *D. ch. G.*, t. 32, p. 1320.

(3) *Lieb. Ann.*, t. 306, p. 87.

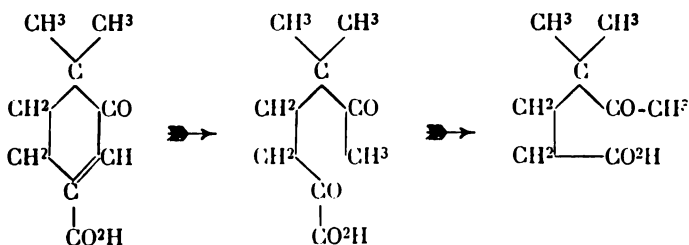
isolauronique donnant lui-même la lactone, fusible à 54°, l'isolauronolide :



On a vu que l'oxydation manganique de l'acide isolauronique donnait naissance aux acides α -diméthylsuccinique et oxalique ; cette formation s'explique très convenablement par le schéma :



Quant à l'oxydation chromique, le mécanisme suivant, que je me charge de vérifier prochainement, peut en rendre compte. En premier lieu, l'acide sulfurique hydrate l'acide isolauronique en rompant la liaison éthylenique, puis il y a oxydation avec formation d'acide diméthylhexanoïque :



Les mêmes théories de J. Thiele, que nous avons invoquées tout à l'heure, expliquent la résistance de l'acide isolauronique à l'oxy-

dation et à l'action du brome, faits qui m'avaient si fort surpris autrefois.

Ainsi se trouvent éclaircies les particularités, certainement étranges que l'on observe sur ce curieux acide et qui font que la recherche directe de sa constitution était à peu près inaccessible. Ainsi se trouve également justifiée l'opinion que j'émettais au début de ce mémoire : il est nécessaire de reconnaître la constitution de l'acide isolauronolique pour arriver à celle de l'acide isolauronique. L'inverse n'est pas vrai, par suite d'une série d'exceptions à nos connaissances actuelles, exceptions qui doivent fatalement induire en erreur quiconque part d'une idée préconçue.

La formule que nous adoptons pour l'acide isolauronique explique, de plus, très aisément la formation des acides aromatiques que l'on obtient par l'action soit de l'acide sulfurique concentré, soit de la potasse fondante (acide p. xilylique et acide hydroxyparatoluique). Le mécanisme de ces réactions a été très clairement exposé par M. Bouveault, et je crois inutile d'y revenir.

(Faculté des sciences de Paris, laboratoire de chimie organique.)

N° 184. — Sur la formule de constitution de l'acide camphorique de M. Perkin; par M. G. BLANC.

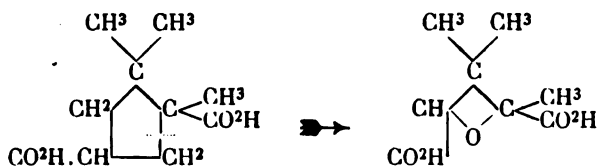
Dans le mémoire précédent, nous avons montré que les faits expérimentaux avancés par M. Perkin, et qui lui ont servi de base pour l'établissement de sa formule, étaient inexacts; il s'ensuit par conséquent que la formule elle-même ne possède plus de valeur; mais si, malgré tout on l'adopte, nous allons faire voir qu'elle n'explique convenablement aucun des faits connus, tant dans l'histoire du camphre que dans celle de l'acide camphorique lui-même.

Oxydation de l'acide camphorique. — La formule de M. Perkin explique très bien la formation des acides diméthylmalonique, triméthylsuccinique, camphoronique, qui se forment dans l'oxydation de l'acide camphorique, mais elle ne permet pas de se rendre compte des faits observés par M. Balbiano dans l'oxydation man-ganiquc à froid et dont nous avons déjà longuement parlé autre part (1).

M. Balbiano a en effet montré qu'à chaque molécule de son acide $C^8H^{12}O^5$ correspondait une molécule d'acide oxalique; il est aisé de

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 288; *Thèse de Paris*, 1899, p. 10.

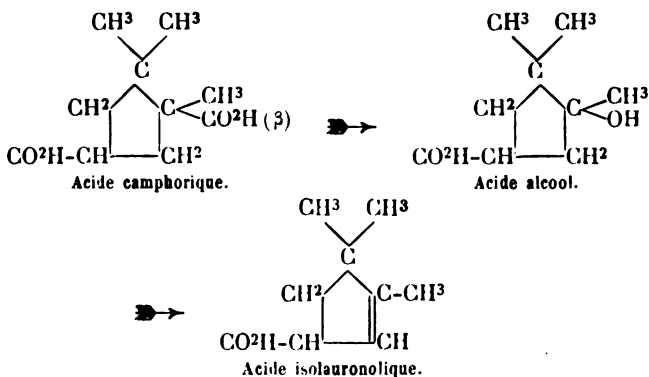
voir que la formation d'acide oxalique ne peut être prévue au moyen de la formule de M. Perkin (1).



La formation même de l'acide $C^8H^{12}O^5$ s'explique déjà assez malaisément.

I. — Série isolauronolique.

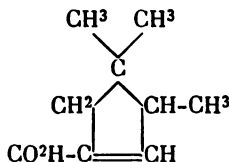
Acide isolauronolique. — Lorsqu'on traite par l'hypobromite de soude (réaction d'Hofmann) l'acide β -camphoranique, on obtient un acide aminé. Celui-ci, sous l'influence de l'acide nitreux, se transforme en un acide alcool tertiaire qui, par l'action des déshydratants se transforme en acide isolauronolique (2). Dans cette dernière opération, l'oxhydryle qui a pris la place du carboxyle β se combine à un atome d'hydrogène pris dans le plus proche voisinage, en donnant lieu à la formation d'une molécule d'eau; en même temps il se forme un acide non saturé. On doit donc avoir logiquement :



(1) Je saisis avec empressement l'occasion qui m'est offerte ici de revenir sur le jugement que je portais sur la formule de M. Tiemann [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 289] et qui m'avait attiré une réponse toute personnelle et tout à fait courtoise, d'ailleurs, de M. Balbiano. La formule de M. Tiemann, quoi qu'ex pliquant bien la formation de l'acide $C^8H^{12}O^5$, ne cadre pas du tout avec celle de l'acide oxalique; elle doit du reste être éliminée pour bien d'autres raisons encore.

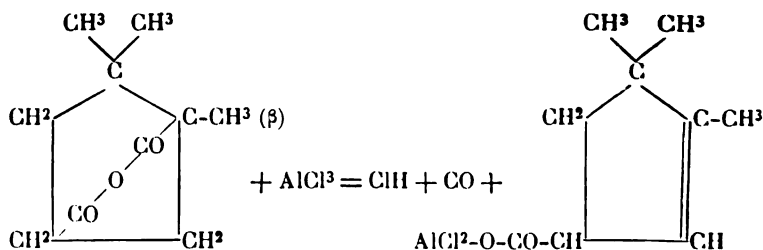
(2) Ou plus exactement un acide (vraisemblablement stéréoisomère) qui, chauffé avec un acide étendu, se transforme en acide isolauronolique.

Or, l'acide isolauronolique est un acide α - β non saturé; le schéma ci-dessus en fait au contraire un acide β - γ non saturé; on est donc obligé d'admettre un déplacement de la double liaison que rien ne semble justifier, et adopter la formule :



Il en est de même lorsqu'il s'agit d'expliquer la formation de cet acide par l'action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique.

Dans cette opération, le carbonyle provenant du carboxyle lié au carbone β est éliminé à l'état d'oxyde de carbone; le même carbone β , pour rester saturé, se lie immédiatement à l'atome de carbone le plus voisin, en même temps qu'un atome d'hydrogène attaché à ce carbone se combine avec un atome de chlore pris au chlorure d'aluminium. On a donc :



et l'on obtient un composé intermédiaire dont j'ai démontré l'existence (1) et qui, décomposé par l'eau, fournit l'acide isolauronolique.

Il n'y a donc, dans ce cas comme dans le précédent, aucune raison pour prévoir que la double liaison va se faire à une place autre que celle où elle doit logiquement exister.

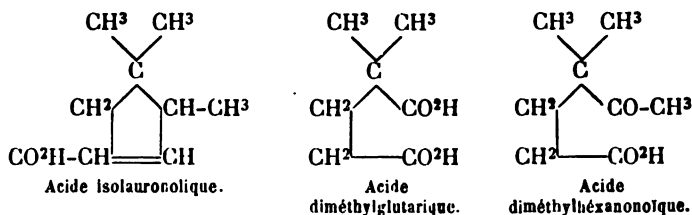
Nous nous trouvons donc déjà en face d'une situation qui n'est pas claire. Elle ne va pas tarder à s'obscurcir davantage.

Oxydation de l'acide isolauronolique. — L'oxydation nitrique de cet acide fournit l'acide α - α -diméthylglutarique, fusible à 83°.5. L'oxydation chromique fournit l'acide diméthylhexanonoïque fus. à 49°; de même dans l'oxydation manganique, on trouve des quan-

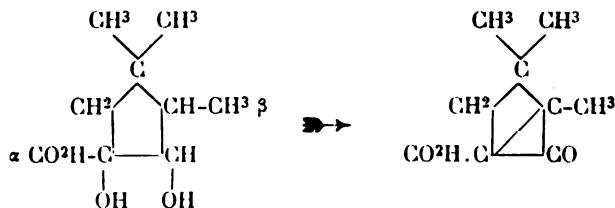
(1) Thèse de Paris, 1899, p. 29.

tités variables de ce dernier acide, et nous avons montré qu'il provient de l'oxydation *directe* de l'acide isolauronolique, et non *par l'intermédiaire* de l'acide isolauronolique qui, lui, n'en fournit point trace.

Il est parfaitement impossible d'expliquer la formation de ces deux acides au moyen de la formule que M. Perkin assigne à l'acide isolauronolique :



Acide isolauronique. — Cet acide est, comme on le sait, le produit d'oxydation de l'acide isolauronolique par le permanganate de potassium à basse température. Voyons comment M. Perkin en explique la formation. L'oxydation se fait d'abord d'après la manière habituelle, et il y a fixation de deux groupes OH sur la double liaison. A ce moment, il se produit une déshydratation entre l'atome d'hydrogène lié au carbone β et l'oxhydryle lié au carbone α avec formation d'une liaison triméthylénique; en même temps, le groupe $-\text{CH}-\text{OH}-$ restant est oxydé et converti en groupe CO :



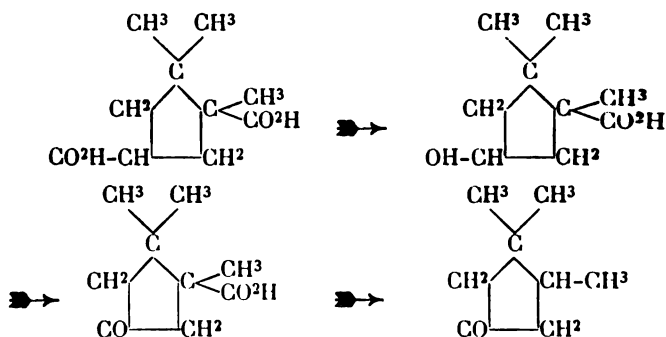
Cette formation d'un noyau triméthylénique dans une oxydation est certainement un fait peu ordinaire. M. Perkin la trouve à peine plus remarquable que la formation des acides caroniques par chauffage de l'éther α -bromo- β - β -diméthylglutarique avec la potasse alcoolique. Nous pensons au contraire qu'il n'y a aucune relation entre les deux opérations, l'une dans laquelle on oxyde un acide en solution étendue à 0°, l'autre dans laquelle on chauffe un éther bromé avec de la potasse alcoolique.

Quoi qu'il en soit, l'acide isolauronique apparaît, dans cette hypothèse, comme un acide β -cétonique.

Or, cet acide distille dans le vide *sans décomposition aucune*. Cette propriété n'est donc pas d'accord avec sa formule. M. Perkin l'explique en faisant remarquer que la stabilité d'un acide β -cétonique est énormément accrue quand il ne se trouve pas d'atome d'hydrogène en α et que l'acide possède une chaîne fermée. Cela est très possible, mais n'explique pas d'une façon péremptoire la stabilité absolue de l'acide isolauronique.

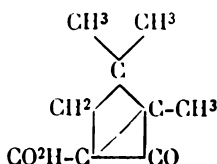
Mais nous allons voir que le raisonnement de M. Perkin se retourne contre lui-même. On sait, d'après les travaux de M. Noyes, que l'acide alcool qui provient de l'action de l'acide nitreux sur l'acide α -camphoramique, est oxydé par le mélange chromique en donnant un acide cétonique. Cet acide cétonique se décompose spontanément en perdant de l'acide carbonique avec production d'une cétone.

On aura donc :



Ainsi donc, nous voyons ce fait extraordinaire d'un acide β -cétonique qui est stable quand on le distille, et d'un acide γ -cétonique qui, au contraire, perd de l'acide carbonique avec la plus grande facilité. La formule de M. Perkin, dans ce cas, prévoit tout le contraire de ce qui arrive en réalité.

Oxydation manganique de l'acide isolauronique. — Cette oxydation donne, ainsi que le j'ai montré, les acides diméthylsuccinique et oxalique. La formule de M. Perkin ne rend pas compte de la production de ce dernier acide, comme l'on peut aisément s'en rendre compte en examinant le schéma :

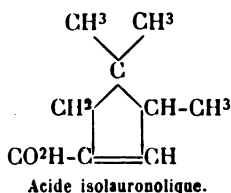
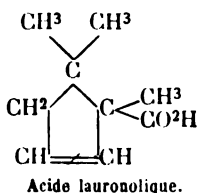


Réduction de l'acide isolauronique. — La réduction d'un acide représenté par la formule ci-dessus devrait donner un acide alcool β ; or, on sait que l'acide dihydro-isolauronique est un acide cétonique saturé. En admettant à la grande rigueur que ce soit la liaison triméthylénique qui se soit hydrogénée (ce serait certainement la première fois que l'on verrait chose semblable), on tomberait sur un acide β -cétonique qui possède un atome d'hydrogène en α et qui, d'après les théories mêmes de M. Perkin, devrait aisément perdre 1 molécule d'acide carbonique sous les influences les plus faibles. Or, il distille, *même à la pression ordinaire*, sans décomposition.

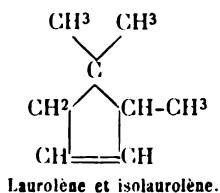
Par la réduction de cet acide dihydro-isolauronique, on devrait tomber sur un acide alcool β ; or, il arrive que l'on obtient un oxyacide qui se transforme avec la plus grande facilité en lactone.

Enfin, et bien que ces faits soient moins probants que les précédents, il est impossible de se rendre compte de la formation des acides oxyparatoluique et paraxylylique par le traitement de l'acide isolauronique, respectivement par la potasse fondante et par l'acide sulfurique.

Laurolène et isolaurolène. — Si nous envisageons les formules que M. Perkin assigne respectivement à l'acide lauronolique et à l'acide isolauronolique,



nous voyons aisément que les carbures que l'on obtient (laurolène et isolaurolène) à partir de ces acides par perte de CO^2 possèdent tous deux la même formule de structure :



Or, rien n'est moins d'accord avec les faits; le laurolène bout à 122° , il possède le pouvoir rotatoire $\alpha_D = -23^\circ$ et, à l'oxydation, ne

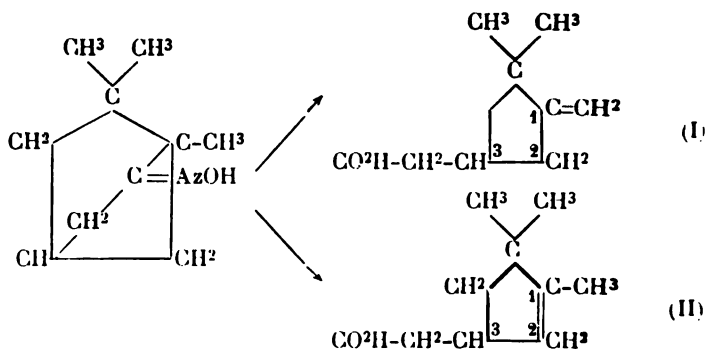
fournit aucun produit défini; l'isolauroène, au contraire, bout à 108°,5, il est rigoureusement inactif; lorsqu'on l'oxyde par le permanganate, il fournit avec un bon rendement l'acide diméthylhexanonoïque. En un mot, ces deux carbures n'ont aucun point commun entre eux et il ne peut même pas venir à l'esprit que l'un puisse être le racémique de l'autre.

Pour ce qui est de la transformation de l'isolauroène en acide diméthylhexanonoïque par oxydation, la formule ci-dessus n'en peut rendre compte.

II. — Série campholénique.

M. Perkin ne nous a pas encore dit comment il interprétait les faits que l'on observe dans cette intéressante série. Nous allons essayer de le faire à sa place, en envisageant différentes hypothèses, afin de ne pas faire d'omission.

Dérivés- α -campholéniques. — L'acide α -campholénique, provenant directement de la déshydratation de la camphoroxime (1), doit avoir la constitution :



La formation des acides isocétocamphorique et isocamphoronique par oxydation ne peut être expliquée à l'aide de ces formules (2), même si l'on admet la formation d'une chaîne triméthylénique dont M. Perkin s'est servi avec tant d'habileté à propos de l'acide isolauronique.

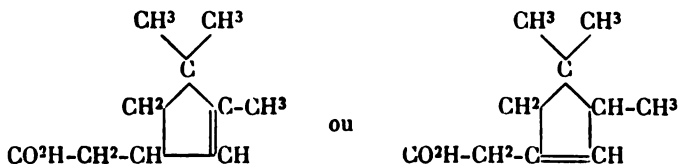
III. — Série β -campholénique.

L'acide β -campholénique, qui provient d'un changement de

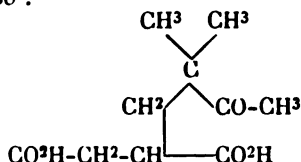
(1) Par l'intermédiaire du nitrile, naturellement.

(2) Même si on met la double liaison en 2-3.

place de la double liaison par suite d'une hydratation suivie d'une déshydratation, devra avoir pour constitution :



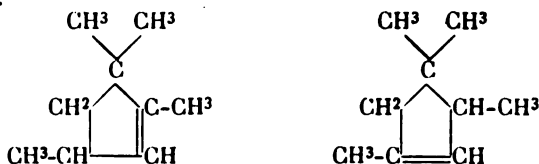
Il est tout aussi impossible de comprendre comment, dans l'oxydation, il peut se faire les acides diméthylhexanonoïque et diméthylglutarique, même en admettant la formation de composés intermédiaires dont M. Perkin a fait un si fréquent usage pour faire cadrer ses formules avec les faits. Dans ce cas comme dans l'autre, la présence d'une liaison triméthylénique, pourtant si commode, puisqu'elle permet sans qu'on puisse prouver le contraire, de changer la place d'une double liaison et de faire migrer des oxhydryles, reste sans effet. Tout ce que l'on peut faire, c'est d'arriver au composé :



qui, à l'oxydation, n'a aucune raison pour donner l'acide diméthylhexanonoïque.

Enfin, de même que l'acide isolauronolique, l'acide β -campholénique est représenté comme devant être actif, ce qui n'est pas.

Campholène. — Ce carbure devra être représenté par les schémas :

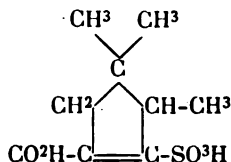


Aucune de ces deux formules ne peut rendre compte de la formation, par l'oxydation manganique, de l'acide β - β -diméthyllévulique

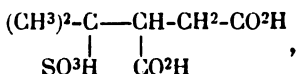
CH³CO-C-CH²-CO²H
 lique $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array}$ concurremment avec l'acide oxalique.

De même que pour les acides isolauronolique et β -campholénique, l'inactivité optique du campholène reste inexpliquée.

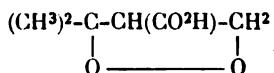
Acide sulfocamphylique. — Cet acide, dans la notation usitée par M. Perkin, doit être représenté par le schéma :



qui ne peut rendre compte de la formation, dans l'oxydation nitrique, d'acide sulfopimélique (sulfo-isopropylsuccinique)



donnant, par pyrogénéation, l'acide térébique



Ce fait n'a comparativement aux précédents qu'une importance minime, étant donné que la constitution de l'acide sulfopimélique, malgré sa conversion aisée en acide térébique, n'est pas encore absolument démontrée, et, si j'ai tenu à parler de l'acide sulfocamphylique, c'est pour rétablir exactement la part qu'il revient à chacun à propos de la constitution de cet acide.

MM. Kœnigs et Hœrlin (1) ont montré que cet acide était décomposé par la chaleur avec production d'acide sulfurique et d'acide isolauronolique.

Inversement, l'acide isolauronolique, chauffé légèrement avec l'acide sulfurique concentré, redonne l'acide sulfocamphylique, fait que j'ai signalé et expliqué (2) avant M. Perkin. J'ai, par la même occasion, émis l'idée, reprise depuis par M. Perkin, que dans l'action de l'acide sulfurique sur l'acide camphorique, la formation d'acide sulfocamphylique devait être précédée de celle d'acide isolauronolique.

Conclusions. — Nous n'avons examiné, dans ce court aperçu, qu'un petit nombre de dérivés du camphre, et nous avons vu que leurs propriétés n'étaient pas d'accord avec les formules de

(1) *D. ch. G.*, t. 26, p. 813.

(2) G. BLANC, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 17, p. 844; *Comptes rendus*, t. 124, P. 1361; *Thèse de Paris*, 1890, p. 110.

M. Perkin; il y a encore beaucoup de faits, pris dans des séries parallèles, dont l'examen est très significatif, et dont nous parlerons si besoin en est; mais pour le moment, nous croyons inutile de combattre, dans ses conséquences, une formule que les expériences mêmes de son auteur ont démontrée inexacte.

(Faculté des sciences de Paris, laboratoire de chimie organique.)

**N° 185. — A propos du fluor contenu dans les eaux minérales.
Eaux fluorées; par M. Charles LEPIERRE.**

Dans une note récente, M. Parmentier (1), après avoir démontré que la corrosion, que l'on observe quelquefois sur les verres mis en contact avec quelques eaux minérales est due à un simple dépôt adhérent de silice et non pas comme certaines personnes le supposaient au fluor ou à des composés fluorés, termine sa communication par cette phrase : « On a prétendu aussi que les eaux du Mont-Dore et d'autres eaux tiennent en dissolution du fluorure de calcium. Nous n'avons jamais, dans les nombreuses analyses d'eaux minérales que nous avons faites, pu déceler la moindre trace de composé fluoré quelconque. »

On peut en conclure que pour M. Parmentier les fluorures n'existeraient donc pas dans les eaux minérales (2) ou que leur existence constituerait une grande exception.

Pour moi cette affirmation est beaucoup trop absolue et je me permettrai d'exprimer mon opinion sur ce sujet, opinion basée également sur un certain nombre d'analyses d'eaux.

Sans rappeler ici les travaux classiques de Nicklès, Gouvenain, Sainte-Clair Deville, etc., sur la présence des fluorures dans les eaux, je dirai que la plupart des chimistes modernes qui se sont occupés de ces questions ont souvent trouvé le fluor : M. Willm, dont la compétence est bien connue le signale, en France, dans les eaux de Plombières, Bourbonne-les-Bains, etc. De même en Allemagne (Fresenius, Bunsen, etc.). En Portugal, les chimistes qui se sont occupés de l'analyse des eaux minérales ont souvent trouvé des fluorures (Ferreira da Silva, Sousa Reis et moi-même) (3). Mais, en général, les fluorures existent dans les eaux à l'état de traces. le plus souvent indosables. Il existe néanmoins certaines

(1) *Comptes rendus*, 1^{er} mai 1899.

(2) Depuis (*C. R.*, 5 juin 1899) M. Parmentier fait remarquer qu'il ne parlait que des eaux du Mont-Dore et de Saint-Honoré-les-Bains. L'ambiguïté de la phrase citée plus haut n'en persiste pas moins.

(3) Eaux de Moledo, Cucos, Entre os Rios, Luso, etc.

eaux, assez rares, relativement *très riches en fluorures*. L'exemple le plus intéressant, peut-être unique en Europe, que je connaisse est celui de l'eau minérale de Gerez (au nord du Portugal).

Ces eaux très fréquentées et d'un effet vraiment extraordinaire dans les maladies du foie (1) ont une minéralisation assez faible : 0^{gr},296 (Sousa Reis, à qui l'on doit la première analyse complète de cette eau); 0^{gr},310 (Lepierre). Elles renferment par litre 22 à 25 milligr. de fluorures alcalins (très probablement de sodium), ce qui correspond à 10 ou 12 milligr. de fluor combiné. Ces doses ne peuvent passer inaperçues; elles représentent le dixième environ du résidu de l'eau. Aussi suffit-il d'évaporer un demi-litre à un litre de l'eau de Gerez, dans une capsule de platine, pour constater de la manière la plus positive l'existence des fluorures dans le résidu.

La recherche analytique du fluor dans les eaux peut se faire : 1° par le procédé classique (corrosion de traits faits sur un verre de montre de Bohême, recouvert de cire) en chauffant le résidu de l'eau avec H²SO⁴ et en s'astreignant aux recommandations toutes spéciales de Fresenius et Nicklès; 2° s'il y a trop de silice, on a recours à la formation de SiF⁴ et à sa décomposition en présence de l'eau (réaction très sensible) (2); 3° par les méthodes de Lannes et de Carnot; 4° j'ai souvent eu recours à la formation des cristaux de fluosilicate de sodium dont les petits prismes hexagonaux pyramidés sont caractéristiques (réaction microchimique de Boricky) (3). Cette dernière réaction est très sensible.

(Travail fait au laboratoire de l'École industrielle de Coimbra.)

(1) Depuis la simple congestion jusqu'à la cirrhose.

(2) FRESenius, *Analyse qualitative*, 7^e édit. française, p. 240 et suiv.

(3) KLÉMENT et RENARD, *Réactions microchimiques*, 1886, p. 94. — BOURGEOIS, *Analyse microchimique* (in 2^e suppl. *Dict. de Wurtz-Friedel et Encycl. chimique*).

Erratum au procès-verbal de la séance du 28 juillet.

Communication de M. G. BLANC.

L'oxyacide obtenu par réduction de l'acide dihydro-isolauronique fond à 143°. — *Au lieu de* : acides isolauronolique et dihydro-isolauronolique, *lire* : acides isolauronique (C⁹H¹²O³) et dihydro-isolauronique.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 102. — Analyse de quelques échantillons industriels de carbure de calcium; par M. Henri MOISSAN.

Depuis nos premières publications sur la formation du carbure de calcium cristallisé au moyen du four électrique, cette préparation est devenue industrielle et ce composé est obtenu aujourd'hui en grande quantité.

Bien que la question parût très simple de prime abord, la préparation de tonnes de carbure a présenté certaines difficultés. Les soins à apporter à la préparation des mélanges, la nature de la chaux et du charbon, la coulée des fours, la conduite de très grosses électrodes que traversaient des courants intenses, ont été autant de questions qui ont dû être étudiées successivement et qui aujourd'hui sont en grande partie résolues. Le départ et l'utilisation des gaz incandescents, qui se produisent en abondance dans cette préparation, présentent encore quelques difficultés, mais ce problème, d'après les dernières recherches industrielles semble entrer dans une très bonne voie.

Au début de cette industrie, le choix des corps qui entrent en réaction, oxyde de calcium et charbon, laissait beaucoup à désirer. Les premiers industriels, qui se sont mis à fabriquer du carbure de calcium, ont pris, comme variétés de carbone, des coques renfermant une grande quantité de matières minérales, riches en soufre et en phosphore. La chaux employée était quelconque, c'est-à-dire presque toujours souillée de silicate d'aluminium de phosphates et de sulfates. Il n'y a donc pas lieu de s'étonner qu'un semblable mélange broyé, puis chauffé au four électrique ait fourni un carbure de calcium très impur. Ce carbure renfermait du phosphore de calcium, du sulfure d'aluminium, des siliciures, voire même des siliciures décomposables par l'eau. Au contact d'une petite quantité d'eau ce composé produisait aussitôt de l'acétylène très impur souillé d'hydrogène phosphoré et d'hydrogène sulfuré.

Pour augmenter leurs bénéfices ou par ignorance, ces industriels ont donc, dès le début, produit du carbure de calcium et par suite du gaz acétylène très impur. Cette mauvaise préparation a été la cause des premières difficultés que l'on a rencontrées dans l'application de l'acétylène à l'éclairage. On a compris bientôt qu'il fallait partir de chaux pure et de charbon aussi exempt que possible de matières minérales.

Aujourd'hui cette préparation se fait, le plus souvent dans de meilleures conditions. On rencontre dans le commerce des carbures de calcium bien fondus, homogènes à cassure nettement cristalline et à reflets mordorés bien caractéristiques. C'est toujours à ce carbure que le fabricant de gaz acétylène doit donner la préférence.

Malgré l'aspect assez particulier du carbure de calcium, il est bon cependant d'en faire l'analyse. Plusieurs méthodes ont déjà été indiquées et celle de MM. Lunge et Cedercreutz (1) dans laquelle ils font tomber un poids déterminé de carbure de calcium dans un excès d'eau, me paraît donner de bons résultats. La grosse difficulté consiste particulièrement à avoir un échantillon homogène quand il s'agit d'un lot de quelque valeur. La dureté du carbure de calcium rend l'échantillonnage très difficile.

Théoriquement un gramme de carbure de calcium devrait fournir 349 litres de gaz acétylène. En opérant la décomposition de quelques échantillons de carbure de calcium par un lait de chaux, saturé au préalable de gaz acétylène, nous avons obtenu (ramené à 0° et à 760 mm.) les volumes suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
V ₀	292.80	294.10	301.30	304.61	307.72	316.41	318.77

Si au contraire, le carbure de calcium n'a pas un aspect fondu et cristallisé, s'il est poreux et grisâtre, sa teneur est toujours beaucoup plus faible; il nous a donné dans ce cas les chiffres 228,60; 250,40; 260,30.

Nous ne nous arrêtons pas à l'étude des impuretés du gaz acétylène. Cette question a déjà été très étudiée (2). Nous nous contenterons seulement de faire remarquer que quelques échantillons

(1) LUNGE et CEDERCREUTZ, *Zeit. ang. Ch.*, 1897, p. 651.

(2) C. WILGERODT, *Berichte*, 1895, p. 2107. — DE BREDANS, L'éclairage acétylène (*II^e Congrès de chimie appliquée*, t. 3, p. 506). — E. HUBON, Application de l'acétylène (*ibid.*, p. 516). — GIRAUD, Analyse de l'acétylène obtenu par le carbure de calcium (*ibid.*, p. 574). — BERGE et REYCHLER, *Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 218.

renferment des doses d'ammoniaque assez fortes. M. Chuard (1) avait mentionné ce fait et trouvé les chiffres suivants : ammoniaque dans le gaz 0.03 à 0.06 0/0; azote dans le résidu 0.24 à 0.40 0/0.

Dans 4 expériences faites sur quatre échantillons différents nous avons trouvé les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Azote total.....	0.02	0.12	0.15	0.31

Plusieurs de ces carbures donnaient une petite quantité d'hydrogène phosphoré, quelques-uns en étaient exempts. Mais l'étude du résidu insoluble que laisse le carbure de calcium, par sa décomposition dans l'eau, a plus particulièrement fixé notre attention.

Pour étudier plus facilement ce résidu insoluble, nous avons décomposé le carbure de calcium par une solution d'eau sucrée de façon à maintenir la chaux en solution sous forme de sucrate de chaux.

Le résidu, assez faible (nous opérions sur 10 gr. de carbure) était jeté sur un filtre lavé à l'eau sucrée, puis à l'eau pure, ces deux liquides bien exempts d'acide carbonique. On traitait ensuite par l'alcool et finalement par l'éther. Il suffisait enfin de dessécher à 40° dans le vide.

Examiné au microscope, ce résidu renferme surtout du siliciure de carbone, du siliciure de calcium et de fer, des parcelles blanches riches en chaux, parfois un peu de sulfure de calcium et du graphite.

Si l'on reprend ce résidu par l'acide chlorhydrique au 1/10, il perd une petite quantité de son poids et on trouve en solution, du fer, de la chaux et une petite quantité d'alumine et du phosphore. Le siliciure de carbone et le graphite restent toujours inattaqués. Le sulfure de calcium a disparu.

Enfin si l'on reprend par de l'acide chlorhydrique concentré, de la chaux et de la silice entrent encore en solution. Il n'y a pas de relation entre le chiffre des matières insolubles et la richesse en acétylène.

Ces différents traitements, exécutés sur les mêmes échantillons, nous ont donné les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Traitements par l'eau sucrée.....	3.40	5.3	3.2	3.9	3.4
— par HCl au 1/10.....	2.10	1.9	1.5	2.4	1.4
— par HCl concentré...	1.70	1.7	1.4	2.2	1.1

(1) CHUARD. Sur les produits de décomposition du carbure de calcium par l'eau (*Bull. Soc. chim.*, 1897, p. 678).

En suivant cette attaque et en comparant les résidus au moyen du microscope nous avons pu reconnaître sous quelle forme se trouvaient la plupart des impuretés.

Silicium. — Le silicium se rencontre surtout à l'état de siliciure de carbone. Ce composé est facilement reconnaissable au microscope et ses cristaux hexagonaux, colorés en vert et en bleu, sont tout à fait caractéristiques.

Il peut facilement, à cause de sa grande densité (3.12) et de sa stabilité être séparé des autres substances. Si en effet, on traite le résidu du carbure de calcium par des attaques alternées à l'acide sulfurique bouillant, puis à l'acide fluorhydrique, il ne reste finalement que le siliciure de carbone et le graphite. Par le bromoforme de densité 1,9, il est facile de séparer ces deux corps.

Le silicium se rencontre parfois à l'état de siliciure de calcium, comme M. Le Chatelier l'a indiqué (1). On peut trouver dans ce mélange, de petites sphères à cassure métallique contenant du fer, du carbone et du silicium. Enfin l'on y trouve aussi des cristaux de silice, empilés, décrits par Marsden (2).

Nous n'avons jamais rencontré, pour notre part du carbure de calcium prenant feu en présence de l'air, sous l'action d'une petite quantité d'eau, par suite de l'inflammation de l'hydrogène silicié. Par contre il nous est arrivé souvent dans le traitement des résidus par l'acide chlorhydrique concentré, d'obtenir un dégagement d'hydrogène silicié. Ce gaz était fourni par la décomposition du siliciure de calcium.

Soufre. — Dans les échantillons que nous avons étudiés, le soufre se trouvait à l'état de sulfure de calcium, ou de sulfure d'aluminium. Nous avons pu déceler la présence du sulfure de calcium dans certains résidus qui restent après attaque par l'eau sucrée, en faisant arriver sous une préparation microscopique, une solution étendue d'acétate de plomb acidifiée par quelques gouttes d'acide acétique. Les parcelles blanches du sulfure de calcium deviennent complètement noires. Il ne se produit pas d'hydrogène sulfuré par l'action de l'eau, en présence de la chaux hydratée sur ce sulfure de calcium.

Pour le démontrer nous avons pris une petite quantité de sulfure de calcium pur et cristallisé préparé au four électrique, que nous avons réduit en poudre et que nous avons agité avec un grand

(1) LE CHATELIER, Sur les impuretés du carbure de calcium commercial (*Bull. Soc. chim.*, 1867, t. 17, p. 793).

(2) MARSDEN, *Proceedings of the Royal Society*, p. 20. Edinburgh, 1881.

excès de lait de chaux. Le liquide filtré ne donne pas de précipité noir avec un sel de plomb; il ne contient donc pas de sulfure. Au contraire, nous ferons remarquer que tous les carbures que nous avons étudiés fournissent, en présence d'un excès d'eau, un lait de chaux dont la solution limpide produit avec les sels de plomb un précipité noir renfermant du soufre et des traces de phosphore. Cela tient à la formation des produits de décomposition du sulfure de calcium en présence de l'hydrate de chaux. Ce lait de chaux, sous l'action du vide, ne dégage pas d'hydrogène sulfuré.

Du reste, on ne rencontre pas d'hydrogène sulfuré dans le gaz acétylène lorsque le carbure est décomposé en présence d'un excès d'eau. Le lait de chaux qui se produit tend toujours à retenir l'hydrogène sulfuré.

Dans la préparation du carbure de calcium, les sulfates que la chaux renferme sont réduits, et il se forme du sulfure de calcium, indécomposable par l'eau. Au contraire si la chaux contient du silicate d'alumine, le silicium donne avec le carbone du siliciure de carbone et il existe du soufre sous forme de sulfate ou de sulfure; il peut se produire un sulfure d'aluminium décomposable par l'eau froide avec formation d'hydrogène sulfuré. M. Murlot (1) en chauffant au four électrique de la stibine et de l'aluminium a obtenu en effet un sulfure d'aluminium bien fondu, à cassure cristalline et parfaitement stable à cette haute température. Le carbure de calcium, préparé dans ces conditions, peut donc renfermer du sulfure d'aluminium et donner au contact de l'eau froide un dégagement d'hydrogène sulfuré. Le soufre ne doit pas se rencontrer à l'état de sulfure de silicium. Nous en donnerons pour raison l'expérience suivante : lorsqu'on chauffe, dans une nacelle, de l'aluminium impur renfermant du silicium au milieu d'un courant d'hydrogène sulfuré au rouge, on obtient dans la nacelle le sulfure d'aluminium fondu, et dans la partie froide du tube un anneau de sulfure de silicium. Ce dernier est donc très volatil et ne saurait se trouver dans le carbure de calcium préparé au four électrique.

Lorsqu'un carbure de calcium renferme une certaine quantité de sulfure de calcium, il fournit par sa décomposition par l'eau, des traces d'un composé organique contenant du soufre et différant de l'hydrogène sulfuré.

Nous nous en sommes rendu compte de la façon suivante : le

(1) MURLLOT, Sur l'action d'une haute température sur quelques sulfures (*C. R.*, 1895, t. 123, p. 55).

gaz acétylène produit par la décomposition du carbure en présence d'un excès d'eau, passait dans deux tubes de Liebig renfermant une solution d'azotate de cuivre ou bien de potasse ou bien encore d'azotate de plomb. Il était ensuite brûlé et les gaz de la combustion, appelés par un aspirateur, barbottaient dans une petite quantité d'eau distillée maintenue à 0°. Dans les 3 cas il se formait par le fait même de la combustion, une petite quantité d'acide sulfurique qu'il était ensuite facile de déceler. Les tubes de Liebig avaient retenu toutes traces d'hydrogène sulfuré et laissaient passer cependant un composé sulfuré (1). Une expérience à blanc avait été faite, dans les mêmes conditions, avec l'air du laboratoire et n'avait donné aucun résultat. La réaction la plus nette a été produite après lavage de l'acétylène par une solution alcaline.

Dans cette expérience le premier tube de Liebig renfermant le nitrate de plomb ou le sel de cuivre noircissait sous l'action de l'hydrogène phosphoré, mais ne contenait après l'expérience que des traces de soufre. Souvent même il n'en renfermait pas. Ce dernier gaz était donc absolument privé d'hydrogène sulfuré.

Le dosage du soufre total dans le carbure de calcium fait sur trois échantillons nous a donné S 0/0 : 0.37, 0.43 et 0.74 (2).

Fer. — Le fer se trouve à l'état de siliciure et de carbosiliciure. La teneur est très variable et dépend surtout de la pureté du carbone employé (3).

Phosphore. — Ce métalloïde est la plus gênante des impuretés du carbure de calcium; la majeure partie se trouve à l'état de phosphure de calcium décomposable par l'eau, cependant on en trouve encore dans les petites sphères à aspect métallique contenant du fer et du silicium.

(1) MM. Lunge et Cedercreutz sont arrivés au même résultat en lavant le gaz acétylène dans une solution d'acétate de plomb et en l'oxydant ensuite par une solution d'hypochlorite de sodium. Dans ces conditions ils ont obtenu un précipité par le chlorure de baryum.

(2) Cette analyse a été faite de la façon suivante : quelques grammes de carbure sont éteints avec une petite quantité d'une lessive alcaline, on évapore à sec, on décompose par un mélange de carbonate et d'azotate alcalins, on reprend par l'eau, et après filtration le liquide est acidulé par l'acide chlorhydrique. Après traitement par l'ammoniaque et après filtration, on dose le soufre. M. Pope a donné précédemment sur ce sujet une méthode différente [F. J. Pope, Estimation du soufre dans le carbure de calcium (*Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 740)].

(3) On rencontre dans certains carbures des masses arrondies ferrugineuses d'apparence métallique, de plusieurs centimètres cubes, qui proviennent le plus souvent de la fusion des mâchoires qui serrent les électrodes; nous n'avons pas étudié ces lingots.

Carbone. — Certains échantillons de carbure de calcium renferment une certaine quantité de graphite. Le graphite que nous avons obtenu était en lamelles minces, parfois hexagonales, le plus souvent contournées et irrégulières. Ce graphite est foisonnant; il retient avec énergie de la silice et du calcium.

Enfin, comme on avait annoncé l'existence du diamant dans du carbure de calcium industriel, nous avons fait une recherche spéciale de cette variété de carbone. Après attaque par l'eau, puis après par l'acide chlorhydrique concentré, le résidu obtenu a été soumis au traitement que nous avons indiqué antérieurement pour la séparation du diamant en présence de toutes les espèces d'impuretés. Dans ces conditions, nous avons isolé quelques parcelles transparentes de forme arrondie, sans aucune apparence cristalline dont aucune n'était combustible dans l'oxygène. Nous avons employé pour cette combustion la nacelle de platine décrite dans notre mémoire sur la reproduction du diamant (1).

Aucun des échantillons de carbure de calcium que nous avons étudiés ne renfermait de diamant.

N° 187. — Préparation du calcium cristallisé; par M. Henri MOISSAN.

Bien que le calcium soit très répandu dans la nature, il a été impossible jusqu'ici de l'obtenir pur et en notable quantité. Les différents procédés de fabrication n'ont permis d'en recueillir que de très petits échantillons, et ses principales propriétés sont loin d'être connues.

D'après les recherches de Matthiessen, on le regarde comme un métal jaune; nous établirons plus loin qu'il possède la couleur de l'argent. D'après les différents expérimentateurs qui se sont occupés de cette question, sa densité oscille entre 1,55 et 1,8. Enfin, nous ajouterons que, dans les quelques mémoires qui traitent du calcium, les auteurs n'ont fourni aucune analyse du métal obtenu. Ces différents points peuvent fixer l'état de la question.

HISTORIQUE. — *Expériences d'Humphry Davy.* — La mémorable expérience d'Humphry Davy, sur la décomposition des terres alcalino-terreuses par le courant électrique, établit l'existence, dans la chaux, d'un corps simple métallique. On sait qu'Humphry Davy, par la décomposition de la chaux en présence du mercure, ou par la décomposition d'un mélange de chaux humide et d'oxyde de

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 8, p. 466, et le four électrique, p. 174.

mercure, obtint un amalgame de calcium qui décomposait l'eau avec rapidité en régénérant la chaux hydratée. Le métal préparé par Humphry Davy était blanc.

Procédé Matthiessen. — En appliquant les idées de Bunsen (1), Matthiessen (2) réussit à électrolyser un mélange à molécules égales de chlorure de calcium et de chlorure de strontium ; il obtint, dans ces conditions, de petits globules métalliques de couleur jaune. Cette expérience peut se répéter avec facilité, mais elle ne donne que des rendements très faibles ; nous l'avons reprise dans les conditions indiquées par Matthiessen, et même en augmentant le volume de l'appareil et l'intensité du courant, les rendements sont toujours des plus faibles. Le métal possède bien, en effet, une couleur jaune, plus ou moins foncée, rappelant la couleur de l'alliage des cloches.

Procédé Liès-Bodart et Jobin. — En 1858, MM. Liès-Bodart et Jobin (3) indiquèrent un procédé chimique pour obtenir le calcium. Ils faisaient réagir le sodium sur l'iodure de calcium en fusion dans un creuset de fer fermé par un couvercle à vis. Nous avons répété cette dernière expérience, dont les résultats sont très variables tant au point de vue du rendement que de la pureté du produit obtenu.

En général, en employant 300 gr. d'iodure anhydre, on isole quelques globules métalliques apparents, dont l'ensemble pèse 6 à 7 gr. Une certaine partie du calcium se trouve divisée dans la masse en globules si petits qu'il est impossible de les séparer. De plus, dans quelques préparations, ainsi que MM. Liès-Bodart et Jobin l'ont indiqué, on trouve, à côté les uns des autres, des globules de sodium ne renfermant point de calcium, et d'autres globules, de couleur jaune, plus ou moins riches en calcium. Si l'on fait l'analyse des parties riches en calcium, on trouve qu'elles fournissent une teneur variable de ce dernier métal. Nous avons obtenu dans les globules les plus riches (Ca 0/0 : 83.00, 88.30, 88.70, 93.20).

La température a une très grande influence sur ce rendement (4). Si la réaction se fait seulement au rouge sombre, la quantité de

(1) BUNSEN, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 82, p. 137.

(2) MATTHIESSEN, *Lieb. Ann. Ch.*, 1895, t. 93, p. 277.

(3) LIÈS-BODART ET JOBIN, *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 54, p. 363.

(4) Nous avons répété dix fois cette expérience de MM. Liès-Bodart et Jobin. Dans une opération où nous avons distillé la plus grande partie du sodium employé, sans qu'il y ait eu de rentrée d'azote, nous avons obtenu un culot métallique de 12 gr., renfermant 88 0/0 de calcium.

sodium contenue dans les globules métalliques varie de 10 à 20 0/0, et le rendement est plus fort. Au contraire, lorsque la température est plus élevée et qu'elle atteint le rouge vif, on obtient un métal d'une teneur plus élevée en calcium, mais le rendement est beaucoup plus faible.

Enfin, lorsque la préparation de MM. Liès-Bodart et Jobin est très chauffée, on ne recueille plus de calcium ; il se produit une réaction nouvelle sur laquelle nous reviendrons plus tard.

Procédé Sonstadt.—Sonstadt (1) a appliqué la réaction de Liès-Bodart et Jobin en faisant réagir le sodium sur un mélange de chlorure de calcium et d'iodure de potassium. Dans cette expérience, on trouve à la surface du culot de sels, une masse métallique, bien fondue, mais que l'on détache avec facilité. Ce métal est cassant, à texture cristalline, pyrophorique le plus souvent, et il contient une notable quantité de métaux alcalins, sodium et potassium. Nous avons répété quatre fois cette préparation, et la teneur en calcium du métal ainsi préparé n'a jamais dépassé 20 0/0.

Procédé Caron. — Caron (2) a préparé le calcium en réduisant le chlorure de calcium par le sodium, en présence du zinc métallique. Il se forme un alliage de zinc et de calcium, qui, chauffé dans un creuset de charbon, laisse du calcium qui possède la teinte jaune du laiton.

Procédé Winkler. — M. Winkler (3) a étudié tout d'abord la réduction de la chaux par le magnésium dans un courant de gaz hydrogène ; il n'a pas séparé le calcium obtenu de la magnésie. Dans un deuxième mémoire (4) il a déduit la formation dans les conditions précédentes d'un hydrure de formule CaH , d'après la composition complète du mélange qui restait dans la nacelle ; il n'a isolé aucun produit.

En résumé, les difficultés que l'on rencontre dans ces différentes préparations, et qui ont empêché d'obtenir le calcium à l'état de pureté, sont les suivantes :

1° La séparation du calcium n'a pu se faire par distillation de son amalgame. Le résidu est toujours impur ;

2° Dans l'électrolyse par voie sèche des mélanges de sels de calcium et de sels alcalins, c'est d'abord le métal alcalin qui est

(1) EDWARD SONSTADT, *Proceedings of the literary and philosophical Society of Manchester*, 1864, p. 243.

(2) CARON, *Comptes rendus*, t. 50, p. 547.

(3) WINKLER, *D. ch. G.*, t. 23, p. 44 et 120.

(4) WINKLER, *D. ch. G.*, t. 24, p. 1966.

mis en liberté et qui réagit ensuite plus ou moins pendant l'électrolyse ;

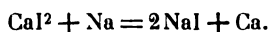
3° Dans la réduction par le sodium, il se produit toujours un mélange de sodium et de calcium, parce que ce dernier, à cause de ses propriétés réductrices, intervient à son tour sur le mélange de sels en présence. Il se forme un équilibre variable d'après la température et la présence des corps en réaction ;

4° Enfin, quelle que soit la méthode employée, il est impossible de distiller le mercure ou l'excès de métal alcalin dans un courant d'hydrogène ou d'azote. Avec l'hydrogène, le calcium produit rapidement, ainsi que nous le verrons plus tard, un hydrure blanc parfaitement défini de formule CaH_2 , et avec l'azote il fournit de suite un azoture cristallisé. L'hydrogène et l'azote doivent être absolument écartés dans toute préparation de calcium.

Préparation du calcium cristallisé. — Cette préparation peut se faire par deux procédés différents :

1° Pour obtenir le calcium à l'état de pureté, nous avons utilisé la propriété inconnue jusqu'ici que possède ce métal, de se dissoudre dans le sodium liquide maintenu à la température du rouge sombre. Par refroidissement le calcium cristallise au milieu du sodium, et en traitant la masse métallique par l'alcool absolu, il reste des cristaux blancs brillants, de forme hexagonale, de calcium pur (1).

Voici comment nous opérons : Dans un creuset en fer, d'une contenance de 1 litre, on place 600 gr. d'iodure de calcium anhydre et cristallisé en présence de 240 gr. de sodium. La proportion de métal alcalin est trois fois supérieure à celle qu'exigerait la réaction



L'iodure de calcium anhydre et cristallisé a été grossièrement concassé, puis mélangé au sodium coupé en morceaux de la grosseur d'une noix. Le creuset est fermé par un couvercle à vis, puis maintenu pendant 1 heure environ à la température du rouge sombre. Il est utile, de temps en temps, d'agiter le creuset par un léger mouvement de rotation, au moyen d'une pince métallique.

Au début de l'opération, une petite quantité de vapeur de sodium s'échappe entre le couvercle et le creuset ; mais comme la partie

(1) Le calcium soluble dans le sodium liquide au rouge sombre est à peu près insoluble dans ce métal à son point de solidification.

supérieure est moins chauffée que le fond, il se condense un peu de sodium liquide dans le pas de vis et la fermeture devient complète.

Après refroidissement, le creuset est ouvert, il contient une couche de sel fondu, de couleur bleue, surmontée par un gâteau métallique de sodium.

Pour séparer le calcium, on place, dans un ballon de 1 litre, refroidi par de la glace fondante, 500 cc. d'alcool absolument anhydre. On projette dans ce liquide le sodium retiré du creuset par fragment de 1 cc. environ. Lorsque tout dégagement d'hydrogène a cessé, on décante la partie liquide que l'on remplace par la même quantité d'alcool absolu (1).

Il faut, pendant toutes ces opérations, éviter avec le plus grand soin l'action de l'humidité et le contact de l'air. Cette poudre cristalline très divisée s'oxyde avec la plus grande facilité.

Le rendement est d'environ 50 0/0 du poids théorique de calcium mis en expérience. Nous avons obtenu dans ces premières préparations à peu près 40 gr. de calcium dans chacune de nos opérations.

2° On peut encore obtenir le calcium, soit en cristaux semblables aux précédents, soit en petits globules fondus, par l'électrolyse au rouge sombre de l'iodure de calcium en fusion. Ce sel conduit très bien le courant. L'électrode négative est en nickel pur, et l'électrode positive, constituée par un cylindre de graphite, est placée dans l'axe d'un vase poreux. La température est maintenue par le courant aux environs du point de fusion de l'iodure de calcium, ce qui permet le départ rapide de la vapeur d'iode. Dans ces conditions, on obtient un métal blanc fondu ou cristallisé. Nous poursuivons l'étude de cette électrolyse.

Analyse. — Pour doser le métal calcium préparé dans le premier procédé, on en prend un poids déterminé qu'on décompose avec précaution par l'eau; l'hydrate de chaux est dissous par quelques gouttes d'acide azotique, le liquide est exactement neutralisé par l'ammoniaque, et le calcium est précipité sous forme d'oxalate.

Du poids de chaux vive obtenu après filtration et calcination, on déduit le calcium. Nous avons obtenu les chiffres suivants (Ca 0/0 : 98.9, 99.1, 99.2).

(1) L'alcool a d'abord été privé d'air par ébullition dans le vide à froid, puis saturé de gaz hydrogène pur et sec.

**N° 188. — Préparation et propriétés de l'hydrure de calcium;
par M. Henri MOISSAN.**

Préparation. — Le calcium pur et cristallisé, préparé par le procédé que nous avons indiqué dans la note précédente est disposé dans une nacelle de nickel placée dans un tube de verre que traverse un courant d'hydrogène pur et sec. L'hydrogène est purifié par son passage dans deux tubes de porcelaine portés au rouge et remplis l'un de cuivre et l'autre de bore pur. Il est séché ensuite par de la potasse fondue et de l'acide phosphorique calciné auparavant dans un courant d'oxygène.

A la température ordinaire, le calcium ne réagit pas sur l'hydrogène. Lorsque le tube qui contient la nacelle de nickel a été balayé par un rapide courant d'hydrogène on scelle l'extrémité de ce tube et on maintient l'hydrogène sous une pression de 30 à 40 cm. d'eau. On élève ensuite lentement la température de la nacelle qui renferme le calcium et lorsque ce dernier atteint le rouge sombre, on le voit prendre feu dans l'atmosphère d'hydrogène. Le gaz est absorbé avec rapidité et on obtient à la place du métal, une substance blanche qui est l'hydrure de calcium.

Si on agit sur 1 gramme ou 2 de calcium, cette expérience peut se faire dans un tube de verre, seulement le grand dégagement de chaleur, produit par cette combinaison, permet au métal alcalino-terreux de réduire le verre qui, sur quelques points, se colore en noir par suite de la mise en liberté d'une très petite quantité de silicium. Lorsque la réaction se produit dans des nacelles en nickel comme nous l'avons indiqué plus haut, il est bon de ne pas opérer sur plus de 5 ou 6 grammes à la fois, sans quoi la température s'élève trop et l'on trouve le plus souvent au contact de la nacelle métallique un alliage cristallisé de nickel et de calcium. Lorsque l'on veut obtenir un rendement plus élevé de cet hydrure, on peut disposer dans un tube de nickel une suite de nacelles contenant du calcium dans lesquelles la réaction se fait successivement. Le tube métallique est alors disposé sur une grille à analyse de 8 becs et en employant trois nacelles, on peut opérer sur une quinzaine de grammes de calcium.

Si l'hydrogène renferme de l'azote, on constate que l'hydrure prend une teinte jaune gris et qu'il fournit de l'ammoniaque par sa décomposition par l'eau.

Propriétés. — L'hydrure de calcium est une matière blanche, fondue, à cassure cristalline. Examiné au microscope, il se pré-

sente en lamelles minces, transparentes, dont certaines parties sont recouvertes de très petits cristaux. Jusqu'à 600° dans le vide, il ne se dissocie pas sensiblement. Sa densité prise dans l'essence de térébenthine est 1,7.

On a maintenu, dans l'hydrogène, de l'hydrure de calcium jusqu'à la température de fusion du verre de Bohême : il n'y a pas eu d'absorption de gaz ni décomposition apparente de l'hydrure.

Dans un courant de chlore, l'hydrure de calcium ne s'altère pas visiblement à froid mais aussitôt qu'on élève légèrement la température, et bien avant le rouge sombre, il brûle avec une flamme peu éclairante en produisant d'abondantes fumées riches en acide chlorhydrique. Après la réaction, il reste une masse fondue présentant toutes les propriétés du chlorure de calcium et ne renfermant pas de sous-chlorure. Chauffé dans la vapeur de brome, la réaction est plus vive et l'hydrure se décompose avec une très belle incandescence. La réaction est identique dans la vapeur d'iode. Une vive incandescence se produit au rouge, en même temps qu'il se dégage de l'acide iodhydrique.

Chauffé à l'air libre sur une lame de platine, l'hydrure de calcium ne change pas d'aspect même au rouge vif.

Si l'on élève la température au moyen du chalumeau à air comprimé, il brûle avec éclat en produisant une flamme d'hydrogène. Après l'expérience, il reste de la chaux anhydre qui a été portée à une température assez élevée pour être fondue. Ce résidu traité par l'eau, fournit de l'hydrate de chaux qui se délite et une poudre grise qui décompose encore l'eau avec dégagement d'hydrogène. Dans cette décomposition vive de l'hydrure de calcium à l'air, il s'est formé une couche de chaux qui a fondu, grâce à la chaleur dégagée par la réaction et qui a recouvert une partie de l'hydrure le préservant ainsi d'une oxydation complète.

Projeté dans la flamme d'un bec Bunsen, l'hydrure en poudre, comme le calcium donne de brillantes étincelles.

Dans un courant d'oxygène pur, l'hydrure de calcium s'enflamme au-dessous du rouge et continue à brûler avec un vif éclat. La chaleur dégagée est telle que l'on observe nettement la fusion de la chaux produite.

Examinée au microscope, cette chaux est recouverte de petits cristaux. Nous avons indiqué déjà à propos de nos expériences faites au four électrique avec quelle facilité la chaux cristallise à très haute température.

L'hydrure de calcium en fragments ou réduit en poudre, chauffé dans la vapeur de soufre au rouge sombre ne produit qu'une petite

quantité de sulfure; la décomposition n'est pas complète. Mais si l'on chauffe un fragment d'hydruire au moyen du chalumeau à gaz, la réaction se produit avec vivacité, et il se fait une belle incandescence. Il se dégage en même temps de l'hydrogène sulfuré en abondance.

A la température de fusion du verre, l'hydruire de calcium ne réagit pas sur la vapeur de sélénium.

Chauffé dans une cloche courbe de verre remplie de gaz azote, l'hydruire de calcium n'a pas changé d'aspect. L'expérience a duré 2 heures. Après refroidissement le volume de gaz n'avait pas varié et un papier de tournesol sensible n'a pas indiqué l'existence d'une quantité appréciable d'ammoniaque. A la température du rouge sombre, l'azote est donc sans action sur cet hydruire.

Au contraire l'hydruire de calcium est décomposé par la vapeur de phosphore vers 500°, il se dégage de l'hydrogène et il reste une substance de couleur marron foncé, qui réagit sur l'eau froide avec production d'hydrogène phosphoré.

A la température de 700°, le bore est sans action sur l'hydruire de calcium.

Lorsqu'on chauffe entre 700 et 800° de l'hydruire de calcium au milieu d'une brasque de carbone en poudre, calciné au préalable, l'hydruire est en partie décomposé et il se forme du carbure de calcium qui dégage de l'acétylène au contact de l'eau.

Dans les mêmes conditions, le silicium et le bore n'ont rien donné.

Le fluorure de potassium fondu, puis pulvérisé, a été additionné d'hydruire de calcium également en poudre. Ce mélange chauffé dans un tube à essai n'a donné lieu à aucune réaction jusqu'à 500°. A cette température l'hydruire réagit, il se dégage de l'hydrogène et des vapeurs de potassium. Le fluorure de sodium produit la même réaction.

Le fluorure d'argent, broyé à froid avec cet hydruire devient incandescent. Une déflagration se produit avec projection d'un mélange pulvérulent de fluorure de calcium et d'argent métallique. Les fluorures de plomb et de zinc sont réduits au-dessous de 400° avec incandescence.

Le chlorure de sodium, réduit en poudre, et additionné d'hydruire de calcium fournit au rouge, une décomposition régulière avec mise en liberté de vapeurs de sodium, qui viennent se condenser en un miroir métallique sur la partie froide de l'appareil.

L'iodure de potassium en fusion n'est pas attaqué par l'hydruire,

tandis que l'iodure d'argent à chaud réagit avec un grand dégagement de chaleur.

Les oxydants tels que le chlorate ou le bichromate de potassium en fusion, le permanganate de potassium en poudre sont réduits avec incandescence. Les chlorates, bromates et iodates forment, avec cet hydrure de véritables explosifs. Avec le perchlorate de potassium l'explosion se produit à froid, par simple mélange au mortier d'agate. Si l'on chauffe quelques milligrammes d'hydrure avec un excès de perchlorate de potassium, l'explosion est assez violente pour briser le tube en menus fragments.

L'hydrogène sulfuré ne réagit pas au-dessous du rouge et à température plus élevée il se forme du sulfure de calcium et de l'hydrogène.

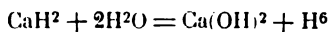
Si l'on chauffe de l'hydrure de calcium pulvérulent dans une atmosphère de bioxyde d'azote, il se produit avant le rouge sombre une vive incandescence et il se dégage de l'ammoniaque en abondance.

L'acide carbonique est réduit au rouge par l'hydrure de calcium : vive incandescence, formation de charbon et d'hydrure de calcium.

L'acide sulfurique concentré est réduit à chaud par l'hydrure de calcium. Avec l'acide azotique fumant, l'attaque est à peu près nulle. Au contraire avec les mêmes acides étendus d'eau, l'attaque est très vive; il se produit un sel de calcium et il se dégage de l'hydrogène. La solution d'acide chlorhydrique concentrée ou diluée attaque de suite l'hydrure de calcium. Cette réaction est comparable à celle que fournit l'hydrure de cuivre.

L'alcool éthylique anhydre l'attaque lentement tandis que la benzine et l'essence de térébenthine bien privées d'eau, ne donnent à froid, aucune réaction. Les chlorures et iodures alcooliques sont sans action à la température ordinaire. La vapeur de tétrachlorure de carbone est décomposée par cet hydrure, avec incandescence vers 400° en produisant un dépôt de charbon et en dégageant de l'hydrogène et de l'acide chlorhydrique.

La réaction la plus curieuse de ce nouveau composé est son action sur l'eau froide. Aussitôt que l'hydrure de calcium se trouve en présence de ce liquide, ce dernier est décomposé avec violence et l'hydrogène de l'eau, ainsi que celui de l'hydrure, se dégagent de suite, pendant qu'il se fait de l'oxyde de calcium hydraté :



Analyse. — Pour établir la composition de l'hydrure de calcium nous avons fait l'expérience suivante. Un poids donné de calcium

pur et cristallisé est placé dans un petit tube de verre taré plein d'hydrogène. On prend exactement le poids du métal, puis on le transforme en hydruure de calcium.

Poids de calcium.....	0 ^{gr} ,3595
— de l'hydruure.....	0,3760
Hydrogène absorbé.....	0,0165

Ce qui correspond à la composition centésimale suivante :

		Théorie pour CaH^2 .
Calcium.....	95.61	95.23
Hydrogène.....	4.39	4.76

Les 0^{gr},376 d'hydruure de calcium ont été ensuite introduits dans une éprouvette à gaz de grande dimension remplie de mercure. On a fait passer dans le haut de l'éprouvette quelques centimètres cubes d'eau qui ont de suite décomposé l'hydruure en donnant un volume d'hydrogène de 437 cc. ($H = 766$ mm.; $T = +20^\circ$). La pureté de cet hydrogène a été établie par une analyse eudiométrique.

Ce volume ramené à 0° et 760 mm. est de 401 cc.

Théoriquement si l'on donne à l'hydruure de calcium la formule CaH^2 il aurait du fournir un volume de 399^{cc},80.

Deux autres analyses faites dans les mêmes conditions, nous ont donné les chiffres suivants :

	I.	II.
Calcium.....	95.80	95.38
Hydrogène.....	4.32	4.60

Conclusions. — En résumé, on obtient, par union directe du calcium et de l'hydrogène un hydruure transparent, cristallin de formule CaH^2 . Cet hydruure est stable à haute température; c'est un réducteur énergique. Par la décomposition violente qu'il produit au contact de l'eau froide, il est donc semblable au carbure de calcium défini et cristallisé que nous avons préparé au four électrique. Dans cette combinaison, l'hydrogène est comparable aux métalloïdes (carbone ou phosphore), et non pas aux métaux. L'aspect même de cet hydruure l'éloigne complètement des hydruures de MM. Troost et Hautefeuille (1) ou du palladium hydrogéné de Graham.

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE, Sur les alliages de l'hydrogène avec les métaux *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 2, p. 273; 1874).

En réalité il y a deux séries d'hydrures, les uns dans lesquels l'hydrogène semble être en solution dans les métaux, et les autres se formant à températures plus ou moins élevées et présentant tous les caractères de combinaisons chimiques définies.

N° 189. — Préparation et propriétés de l'azoture de calcium,
par M. Henri MOISSAN.

Les azotures de baryum et de strontium ont été le sujet d'un travail de M. Maquenne; en partant des amalgames de ces métaux et en les chauffant dans l'azote, M. Maquenne a pu obtenir des azotures de baryum et de strontium, mais il n'a pas préparé l'azoture de calcium (1).

Nous avons indiqué précédemment comment on pouvait obtenir le calcium cristallisé. En plaçant un échantillon de ce métal au milieu d'une atmosphère d'azote pur et sec, le calcium à froid ne change pas d'aspect.

Mais si l'on élève un peu la température, il se produit tout d'abord une lente absorption du gaz azote à laquelle correspond un changement de couleur du métal. De blanc brillant qu'il était, le calcium devient d'un jaune de bronze qui ne tarde pas à foncer. Ce fait nous explique pourquoi les alliages de calcium, que l'on regardait jusqu'ici comme étant ce métal, présentaient tous une teinte plus ou moins jaune. La coloration jaune du calcium impur était due à de l'azoture.

Si l'on continue à élever la température, la couleur fonce encore et, dès qu'on atteint le rouge naissant, la combinaison se fait avec incandescence. Le calcium brûle dans l'azote et l'absorption de ce dernier gaz est très rapide. En opérant dans un tube de verre de Bohême, on obtient une matière de couleur bronze. Cette couleur est plus foncée, s'il reste dans le composé une petite quantité de métal non transformé.

(1) Sur ce sujet M. Maquenne s'exprime ainsi : « Quant à l'amalgame de calcium, il est fort difficile à obtenir à cause du peu d'affinité de ses composants; l'air et l'eau l'oxydent avec une même rapidité, et je n'ai pu avoir, en partant de plusieurs kilogrammes de mercure, que quelques décigrammes d'amalgame de calcium solide qui présentait encore les mêmes apparences que les amalgames riches de baryum et de strontium ». Et plus loin : « En distillant, au rouge cerise, dans un courant d'azote, quelques décigrammes d'amalgame riche de calcium, on a obtenu une matière amorphe de couleur grisâtre qui ne présentait aucune trace de fusion, mais qui, dans l'eau, s'est décomposée avec bruissement et dégagement d'ammoniaque » [MAQUENNE, Sur quelques propriétés des métaux alcalino-terreux (*Ann. Chim. Phys.*, 1893, t. 29, p. 215)].

D'un autre côté, si l'azote n'est pas absolument pur et s'il contient de l'oxygène, ou de l'hydrogène, la couleur de l'azoture est beaucoup plus claire et peut devenir jaune plus ou moins foncé.

Pour bien réussir cette préparation, le mieux est de placer le calcium dans une nacelle de nickel au milieu d'un tube de même métal. L'appareil est traversé par un courant d'azote pur et sec. On chauffe le tube de nickel au moyen d'un chalumeau à air comprimé, et après l'expérience, il reste dans la nacelle, une matière frittée de couleur marron foncé, rappelant la couleur de l'azoture de titane.

La durée de la chauffe doit être de deux heures au moins pour que la transformation soit complète.

Propriétés. — Si l'on examine au microscope l'azoture de calcium préparé dans un tube de nickel, on y trouve de petits cristaux transparents de couleur jaune brun. La masse présente aussi des parties fondues, ce qui indique un point de fusion se rapprochant de 1200°. La densité de l'azoture de calcium est de 2.63 à 17°.

Chauffé dans l'hydrogène, même au-dessus du rouge sombre, il commence à se transformer en hydrure en dégageant du gaz ammoniac. En même temps sa teinte devient de plus en plus claire et si l'on élève la température la quantité d'hydrure augmente.

Le chlore décompose avec beaucoup d'énergie l'azoture de calcium poreux. La réaction se produit à froid ou sous l'action d'une faible élévation de température.

Il se fait une incandescence très vive avec formation de chlorure de calcium dont une partie est volatilisée grâce au dégagement de chaleur produit par la réaction. La vapeur de brome, dans les mêmes conditions, réagit également avec incandescence. La combinaison est encore très vive avec la vapeur d'iode, mais il est nécessaire d'élever la température de l'azoture jusqu'au rouge sombre.

La combustion de l'azoture de calcium dans l'air a lieu avec incandescence. Dans un courant d'oxygène, elle commence au-dessous du rouge, dégage une grande chaleur et une fois allumée en un point continue à se produire sans qu'il soit besoin de chauffer. La vapeur de soufre attaque l'azoture de calcium vers 500°. Il se produit du sulfure de calcium fondu.

Dans la vapeur de phosphore l'azoture de calcium devient incandescent au rouge cerise et se transforme entièrement en phosphure de calcium.

Le bore et le silicium sont sans action à la température de 1000°.

Nous avons pulvérisé finement de l'azoture de calcium, et nous l'avons mélangé intimement avec du noir de fumée, pur et sec. Ce mélange a été maintenu pendant quinze minutes à une température de 800°. Après refroidissement l'azoture n'avait pas changé d'aspect, il ne renfermait ni cyanure, ni carbure de calcium, cela tient vraisemblablement à ce que dans cette réaction nous n'atteignons pas le point de fusion de l'azoture.

Au contraire, lorsqu'on chauffe trois minutes (950 ampères 45 volts) de l'azoture de calcium dans un creuset de graphite, à la température du four électrique, on obtient après l'expérience une masse fondue qui est formée de carbure de calcium pur. La transformation dans ce cas est totale et on ne rencontre pas de cyanure qui ne peut exister à cette température élevée.

Le cyanure peut se produire cependant dans des conditions intermédiaires. Nous en avons obtenu une petite quantité en chauffant un mélange d'azoture de calcium et de charbon dans une atmosphère de gaz azote à la température de 1,200°.

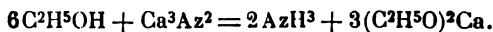
Le sodium, le potassium et le magnésium ne réagissent pas au rouge sur l'azoture de calcium. Ces expériences ont été faites dans le vide.

L'azoture de calcium s'oxyde lentement dans un courant de bioxyde d'azote au-dessous du rouge sombre. Si l'on élève la température en un point, la réaction devient alors violente et complète, il y a incandescence, production de chaux vive et d'azote.

Les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique étendus attaquent l'azoture de calcium à froid avec formation de sel de calcium et d'ammonium, mais en l'absence de l'eau, ces décompositions ne se produisent plus. L'acide sulfurique, exactement monohydraté, est sans action même à sa température d'ébullition. Il en est de même de l'acide azotique.

L'alcool anhydre ne réagit point d'une façon instantanée à froid ou à sa température d'ébullition. Après vingt-quatre heures en tubes scellés, même à la température ordinaire, on voit une réaction se produire. L'azoture se délite en fournissant un dépôt volumineux amorphe, de couleur blanche. Pendant la réaction il ne s'est dégagé aucun gaz. L'alcool en excès, décanté, ne renferme que du gaz ammoniac. Le résidu est chauffé dans le tube même à 100°. Il reste une matière solide blanche qui se décompose au contact de l'eau avec dégagement de chaleur et en augmentant de volume. Elle donne de l'hydrate de chaux et la partie liquide filtrée renferme de l'alcool qu'il est facile de caractériser. L'azoture

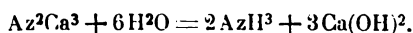
de calcium réagit donc sur l'alcool anhydre en fournissant de l'éthylate de calcium.



Le chlorure d'éthyle est lentement décomposé au rouge sombre par l'azoture de calcium. Il se produit du chlorure de calcium, un peu de carbure et il reste un gaz combustible, brûlant dans l'eudiomètre, en présence d'un excès d'oxygène en fournissant son propre volume d'acide carbonique. Ce gaz peut être considéré comme du méthane. Pendant la réaction, qui a été faite dans une cloche courbe en verre, il s'est formé un sublimé blanc d'un chlorure donnant avec le réactif de Nessler, la réaction des sels ammoniacaux.

Nous ferons remarquer que les réactions précédentes se sont produites avec une énergie très grande parce que nous avons employé un azoture de calcium poreux très facilement attaquable.

La réaction la plus caractéristique de l'azoture de calcium est celle qu'il a fourni au contact de l'eau. Projeté en effet dans de l'eau froide, l'azoture de calcium se décompose aussitôt avec une vive effervescence. Il se produit une grande quantité de gaz ammoniac qui entre de suite en solution dans l'eau, en même temps qu'il se forme de l'hydrate de chaux.



Il est assez curieux de rapprocher ce composé de l'hydrure et du carbure qui décomposent de même l'eau froide avec la plus grande énergie.

Nous pensons que ce nouveau composé pourra peut-être s'obtenir industriellement, le jour où l'on saura produire la décomposition de la chaux vive au four électrique de façon à dégager le calcium soit à l'état de liberté, soit sous forme d'alliage, il sera facile de le combiner ensuite au gaz azote que l'industrie sait produire très économiquement. Dès lors la production de l'ammoniac par l'azote atmosphérique se trouvera résolue (1).

Cette question présente encore de grosses difficultés, mais son étude, selon nous, mérite d'être poursuivie.

Analyse. — Les analyses 1, 2, 3 ont été faites de la façon suivante :

Un poids déterminé de calcium pur était placé dans une nacelle

(1) Nous reviendrons sur ce sujet à propos de l'action du calcium sur l'alcool anhydre.

de nickel et porté à une température d'au moins 1200° dans un courant d'azote exempt de toute trace d'hydrogène. La nacelle était pesée ensuite et l'augmentation du poids donnait la quantité d'azote fixée sur le calcium. On décomposait enfin l'azoture par l'eau, de façon à s'assurer s'il ne restait pas de métal libre qui produirait dans ce cas un dégagement d'hydrogène. L'expérience 3 ne nous a pas donné d'hydrogène.

Les expériences 1 et 2 en ont fourni $5^{\text{cc}},4$ et $10^{\text{cc}},1$. Dans le cas où le composé renferme encore du calcium libre on déduit le poids de ce calcium libre, d'après le volume d'hydrogène recueilli, et on le soustrait du poids primitif du métal employé. On obtient ainsi le poids du calcium entré en combinaison et celui de l'azote fixe. L'analyse n° 4 a été faite en décomposant un poids donné d'azoture par l'eau sur la cuve à mercure. On a recueilli l'hydrogène qui nous a donné le poids du calcium resté libre dans le composé, puis on a dosé l'ammoniaque et la chaux formée.

	I.	II.	III.	IV.	Théorie pour Az^2Ca^3 .
Azote.....	18.37	18.21	18.81	18.17	18.92
Calcium.....	81.63	81.79	81.19	80.49	81.08

Cet azoture a pour formule Az^2Ca^3 , il a donc la même composition que les azotures obtenus par M. Maquenne.

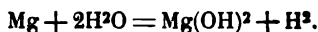
Conclusions. — En résumé, le calcium se combine à l'azote au rouge sombre avec incandescence. Lorsque cette réaction se produit vers 1200° , le composé obtenu est cristallisé; il répond à la formule Az^2Ca^3 . Il présente un certain nombre de réactions très vives avec le chlore, le brome, l'iode, l'oxygène, le soufre et le phosphore. Il est détruit par le carbone à haute température. Avec l'alcool anhydre, il fournit de l'ammoniaque et de l'éthylate de calcium. Il possède la propriété de se décomposer au contact de l'eau froide en fournissant de l'ammoniaque.

N° 190. — Action du magnésium sur les solutions salines; par M. D. TOMMASI.

Lorsqu'on traite le magnésium (1) par une solution de chlorure de potassium, il se dégage de l'hydrogène, le liquide se trouble et acquiert une réaction légèrement alcaline. Le produit de cette réaction est de l'hydrate de magnésium.

(1) Dans cette expérience, comme dans les suivantes, le magnésium employé était sous forme de fil.

Le chlorure de potassium n'est pas décomposé dans cette réaction et ne joue d'autre rôle que de favoriser l'oxydation du magnésium. La réaction se produit donc seulement entre l'eau et le magnésium et elle a lieu d'après cette équation :



Chlorure d'ammonium. — Le magnésium est attaqué vivement par la solution de ce sel avec dégagement d'hydrogène et formation de chlorure double d'ammonium et de magnésium.

Chlorure de calcium. — Si la solution est saturée, le magnésium n'est attaqué ni à froid ni à chaud. Le magnésium en poudre se dissout cependant dans une solution de chlorure de calcium saturée et chaude, mais la réaction diminue d'intensité aussitôt que la solution commence à se refroidir.

Une solution contenant 30 0/0 de chlorure de calcium attaque faiblement à froid et un peu plus vivement à chaud le magnésium, avec dégagement d'hydrogène et formation d'hydrate de magnésium.

Chlorure de magnésium. — Le magnésium plongé dans une solution à 30 0/0 de chlorure de magnésium est très faiblement oxydé, même si l'on opère à chaud. Cependant un couple magnésium-platine décompose vivement une solution bouillante de ce sel avec formation d'oxychlorure et d'hydrate de magnésium.

Avec les autres chlorures le magnésium donne les produits suivants :

Chlorure de sodium. — Hydrate de magnésium et hydrogène.

Chlorure de lithium. — Hydrate de magnésium et hydrogène.

Chlorure de baryum. — Cette solution n'agit que très faiblement sur le magnésium.

Chlorure de strontium. — Le magnésium est à peine oxydé par cette solution.

Chlorure cuivrique. — Chlorure cuivreux, oxychlorure de cuivre, chlorure de magnésium et hydrogène, mais pas de cuivre métallique.

Chlorure de cadmium. — Oxychlorure de cadmium, chlorure de magnésium, cadmium métallique et hydrogène.

Chlorure de cobalt. — Hydrate de cobalt, chlorure de magnésium et hydrogène.

Chlorure de plomb. — Oxychlorure de plomb, chlorure de magnésium, plomb métallique et hydrogène.

Chlorure mercurique. — Chlorure mercurieux oxyde de mercure, chlorure de magnésium et hydrogène.

Chlorure ferrique. — Hydrate ferrique, oxychlorure ferrique, hydrogène et chlorure de magnésium. Le chlorure ferrique n'est pas réduit par le magnésium (1).

Chlorure chromique. — Hydrate de chrome, chlorure de magnésium et hydrogène.

Chlorure de platine. — Platine métallique hydrate de magnésium et hydrogène.

Chlorure d'or. — Or métallique, hydrate de magnésium, chlorure de magnésium et hydrogène.

Sulfate de cuivre. — Une solution de ce sel, aussi neutre que possible, traitée par du magnésium, est décomposée vivement avec dégagement d'hydrogène et formation d'hydrate cuivreux, de sulfate basique vert, de sulfate de magnésium et de cuivre métallique. Si l'on opère à une basse température, à 0° par exemple, on n'obtient que de l'hydrate cuivreux.

Avec les dissolutions des autres sulfates on a obtenu les résultats suivants :

Sulfate de zinc. — Hydrate de zinc, sulfate basique de zinc, sulfate de magnésium, zinc métallique et hydrogène.

Sulfate ferreux. — Hydrate ferreux (se transformant rapidement au contact de l'air en hydrate ferrique) sulfate de magnésium et hydrogène.

Sulfate manganoux. — Hydrate manganoux (s'oxydant au contact de l'air) sulfate de magnésium et hydrogène.

N° 191. — Le fluor dans les eaux minérales de Portugal et d'Espagne;

par MM. A. J. FERREIRA da SILVA et Alberto d'AGUIAR.

Sous ce titre nous avons publié, au 1^{er} mai de cette année, dans un journal médical portugais (2), une première note que nous jugeons intéressant de reproduire dans ce recueil avec quelques petites améliorations, parce qu'elle jette, ce nous semble, quelque lumière sur le point soulevé dans les *Comptes rendus* de la même

(1) Ce fait est une nouvelle preuve en faveur de la théorie que j'ai donnée sur l'état naissant de l'hydrogène. Voir pour plus de détails : le *Bulletin de la Société chimique* de 1882, p. 148; le *Traité des piles électriques*, par D. TOMMASI, p. 121; le *Traité d'électrochimie*, par D. TOMMASI, p. 105; le *Formulaire physico-chimique*, par D. TOMMASI, p. 412.

(2) *A. Medicina Moderna*, maio de 1899, p. 280-281; Porto.

date par M. F. Parmentier (1) dans la note « Sur le fluor supposé contenu dans certaines eaux minérales ». Voici la note.

« Le fluor a été pour la première fois reconnu et dosé par Berzelius dans les eaux célèbres de Karlsbad; d'autres chimistes le trouvèrent plus tard dans quelques sources : on doit citer surtout les investigations de Nicklès sur le fluor dans les eaux de Plombières.

« Il est certain, cependant, que, selon les analyses publiées, le fluor apparait en vestiges ou en quantités très petites.

« Parmi nos eaux minérales, celle du Gerez est remarquable par la quantité de ce minéralisateur selon l'analyse de M. Souza Reis (1885). M. le Dr Ricardo Jorge, qui a étudié ces eaux d'une manière très approfondie, les classifie comme les plus fluorurées de l'Europe, et fait remarquer que le Gerez est quatre fois plus riche en fluor que Karlsbad (2).

« L'illustre professeur n'a pas seulement établi, sous ce point de vue, le parallèle des sources célèbres de Gerez avec les autres sources minérales congénères de l'Europe, il a aussi fait connaître par des recherches expérimentales (1886) (3) l'action thérapeutique des fluorures alcalins; et ainsi il a éclairci le mystère qui enveloppait la salutaire action de ces eaux.

« Un de nous, ayant été chargé de faire l'analyse de la source Campilho, à Vidago, a remarqué aussi dans cette source la présence du fluor en quantité bien supérieure à celle que l'analyse des autres sources du nord du Portugal faisait connaître; et nous avons pu même le doser, dosage que nous espérons réitérer par des méthodes nouvelles et plus précises.

« Voici les doses de fluor trouvées dans les deux eaux :

Eaux portugaises fluorurées.

Gerez (fluorure de sodium).....	0,022880 ^{gr}
Vidago (source Campilho) fluorure de sodium..	0,000942

« En Espagne, la question de l'existence du fluor dans les eaux minérales fut étudiée par le Dr Joseph Casares Gil, dix ans après les travaux portugais, dans un mémoire présenté à l'Académie royale des sciences et des arts de Barcelone, dans une note qui

(1) *Comptes rendus*, n° 18, 1^{er} mai 1899, p. 1103-1101.

(2) Ricardo Jorge, *Caldas do Gerez, O Gerez Thermal*. Porto, 1891, p. 52.

(3) *Trabalhas experimentaes e clinicos sobre as fluoretos alcalinos Medicina Contemporanea*, 1886, e *Caldas do Gerez*; Porto, 1888, *in fine*.

a la date du 16 avril 1896 et se trouve publiée dans le *Boletín* de la même Académie, du mois d'avril de l'année passée (1).

« Chargé d'analyser deux sources d'eaux sulfureuses, une chaude et une autre froide, existant dans la province de Lugo, dans la ville du même nom, et à Guitiriz, M. le Dr Casares Gil a trouvé les résultats suivants :

Eaux espagnoles fluorurées.

Lugo (fluorure de sodium).....	0,0242 ^{gr}
Guitiriz (fluorure de sodium).....	0,0234

« Le même chimiste a pensé, et avec raison, que la proportion de fluor dans les deux sources étant si remarquable, ce fluor pouvait être reconnu sans recourir, comme c'est l'usage, au résidu d'évaporation de beaucoup de litres; et il a imaginé pour cela un appareil par lequel on détermine la présence du fluor par la transformation du fluorure de silicium, dans lequel on peut transformer tout le fluor de l'eau minérale, en silice gélatineuse (2); il a pu obtenir un anneau de silice bien net en opérant à peine sur 500 cc. de ces eaux.

« L'auteur cité assure que le fluor se trouve dans beaucoup d'eaux minérales en quantités bien supérieures à celles que jusqu'à présent on avait fait remarquer et que, de ce côté, il faut procéder à la revision de quelques analyses; on peut affirmer que le fluor existe en remarquable proportion dans diverses sources alcalines et sulfureuses de la Gallice (Verin, Molgas, Burgas de Orense, Carbalho, Carballino, Caldellas de Fuy) Caldas de Reyes, Catoira et dans celle de Contrexéville en France.

« Comment se fait-il que jusqu'à présent la présence du fluor dans ces eaux n'avait pas été remarquée ?

« L'auteur répond que quelquefois on ne cherchait pas cet élément minéralisateur, parce que l'on croyait sa présence rare et de peu d'intérêt; autrefois, on ne le rencontrait pas à cause du procédé inexact de recherche qu'on trouvait par erreur typographique dans les anciennes éditions du *Traité d'analyse qualitative* de Fresenius, soit en allemand, soit dans les traductions françaises, et où l'on recommandait de chercher le fluor par la corrosion d'un verre par l'acide fluorhydrique, qui se dégage lorsqu'on

(1) *Boletín de la Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona*, t. 4, abril de 1898, n° 20, p. 420-424.

(2) Le Dr Casares Gil décrit son appareil dans une note envoyée à R. Fresenius et publiée dans le *Zeitschrift für analytische Chemie* (t. 24, p. 546).

traite le résidu de l'évaporation de l'eau (après le traitement par l'eau et précipitation par le chlorure de calcium) par l'acide sulfurique.

« Il est certain, cependant, que les eaux minérales contenant de la silice et des silicates, le précipité de fluorure de calcium se trouve associé au silicate de chaux; et dans le traitement par l'acide sulfurique concentré, ce n'est pas généralement l'acide fluorhydrique qui se dégage, alors même que les fluorures existent dans l'eau, mais le fluorure de silicium, dont l'action sur le verre est à peine appréciable. Dans le cas des eaux silicatées, la gravure d'un verre-test par l'acide fluorhydrique ne doit pas être choisie pour révéler le fluor, mais la transformation en fluorure de silicium (1).

« L'existence du fluor dans les eaux minérales soulève un certain nombre de questions analytiques.

« L'une d'elles est l'exacte détermination de la silice en présence du fluor. L'autre est celle de la perte de fluor et de silice, sous forme de fluorure de silicium, qui doit se produire quand le résidu sulfaté des eaux se détermine pour contre-épreuve de l'analyse, d'où il résulte que le résidu trouvé peut devenir inférieur au résidu calculé, alors même que l'analyse a été rigoureusement faite.

« Il nous a paru intéressant de vérifier dans les eaux fluorurées portugaises et dans celles de Caldas da Saude (a Santo Thyrsó), analysées dernièrement par l'un de nous, la présence de la formation de l'anneau de silice, d'après la méthode du Dr Casares Gil.

« Nous avons vérifié l'exactitude et la sensibilité du procédé, et que des trois eaux minérales portugaises, celles de Gerez donnent une réaction perceptible avec 250 cc. à peine, et celles de Campilho avec 500 cc.

« Dans les mêmes proportions, le fluor ne se révèle pas dans les eaux de Caldas da Saude.

« Nous nous proposons de continuer ces études d'hydrologie minérale, qui offrent un réel intérêt. »

(1) L'erreur à laquelle M. Casares Gil fait allusion se trouve encore à la 7^e édition française de 1885 (*Traité d'analyse qualitative* de R. FRESSENIUS, p. 386), où vient citée la réaction 146,5, de la page 241, alors que l'on aurait dû mettre 146,6. A la 8^e édition de 1896 (p. 254 et 429) et à la 9^e édition de 1897 (p. 302 et 494), l'erreur a déjà disparu.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Chaleur d'oxydation du sodium ; de FORCRAND (*C. R.*, t. 128, p. 1449 ; 12.6.99). — L'auteur, estimant que les chiffres qui donnent la chaleur d'oxydation du sodium ($\text{Na}^{\text{s}} + \text{O} = \text{Na}^{\text{s}}\text{O}$ solide = +101^{Cal},134 Thomsen ; +99^{Cal},034 Joannis) sont trop élevés par rapport à ceux du potassium (+97^{Cal},8 Thomsen ; +92^{Cal} Joannis) et doivent vraisemblablement leur être inférieurs, prépare des mélanges de $\text{Na}^{\text{s}}\text{O}$ et de $\text{Na}^{\text{s}}\text{O}^{\text{s}}$ pour éviter les difficultés de la préparation de $\text{Na}^{\text{s}}\text{O}$ pur. Si on connaît la composition de ces mélanges et la chaleur de dissolution de $\text{Na}^{\text{s}}\text{O}^{\text{s}}$, on en déduit facilement, en les dissolvant dans l'eau, ou mieux dans HCl étendu, la chaleur de dissolution et la chaleur de formation de $\text{Na}^{\text{s}}\text{O}$. L'auteur trouve ainsi, pour la chaleur de formation de $\text{Na}^{\text{s}}\text{O}$, +92^{Cal},035 (en prenant $\text{Na} + \text{Aq} = +43.45$ Thomsen) ou bien +89^{Cal},935 (en prenant $\text{Na} + \text{Aq} = +42.40$ Joannis). La moyenne serait +90^{Cal},985. Les nombres admis jusqu'ici étaient donc trop élevés de 1/10 environ.

G. ANDRÉ.

Sur le cuivre réduit à basse température ; A. COLSON (*C. R.*, t. 128, p. 1458 ; 12.6.99). — Certaines réactions que l'on constate sur des corps à l'état naissant, c'est-à-dire préparés à basse temp., peuvent être mises sur le compte de l'état de division du métal. Ainsi, si on réduit de l'oxyde de cuivre à 175° dans un courant d'hydrogène, la réduction est déjà notable à cette temp., on peut chauffer jusqu'à 280° sans altérer les propriétés du cuivre réduit pourvu que la réaction n'échauffe pas le métal au point de le rougir. Celui-ci prend feu au contact d'une goutte de brome sec ; il conserve cette propriété quand on le refroidit à -21° dans $\text{CH}^{\text{s}}\text{Cl}$, quand on l'abandonne dans le vide de Crookes ou dans l'air sec. Réduit à 185° (vapeur d'aniline), le cuivre retient encore de l'oxygène ; celui-ci ne joue aucun rôle dans l'action du brome. Réduit vers 230° dans un courant de CO, l'oxyde de cuivre donne un métal qui s'enflamme également au contact du brome. — La densité, les propriétés magnétiques, la réduction des sels ferriques en sels ferreux montrent qu'il y a identité entre le cuivre réduit au rouge et le cuivre réduit à 200°. Le pouvoir thermique de ces

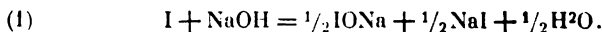
variétés de cuivre ne présente pas de différences. Le cuivre naissant, martelé dans une matrice d'acier afin d'agglomérer le métal, fournit des disques friables et poreux d'aspect métallique qui absorbent totalement la goutte de brome sans prendre feu et parfois sans s'échauffer. En diminuant la porosité du métal par une action mécanique, on lui fait donc perdre ses propriétés exceptionnelles et on détruit l'apparence d'allotropie.

G. ANDRÉ.

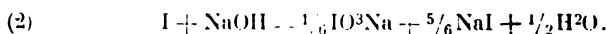
Action de l'eau sur l'iodomercurate d'ammoniaque et sur l'iodomercurate de potasse; Maurice FRANÇOIS (*C. R.*, t. 128, p. 1456; 12.6.99). — L'eau décompose l'iodomercurate d'ammoniaque $\text{HgI}^2 \cdot \text{AzH}^4\text{I} \cdot \text{H}^2\text{O}$; HgI^2 se dépose et le liquide surnageant contient HgI^2 dissous dans AzH^4I . On admet que ce liquide, qui renferme sensiblement HgI^2 (1 mol.) et AzH^4I (2 mol.), contient le sel $\text{HgI}^2 \cdot 2\text{AzH}^4\text{I}$ qui n'a pu être isolé. L'auteur cherche donc si la liqueur qui résulte de l'action d'une grande quantité d'eau sur l'iodomercurate contient bien le composé $\text{HgI}^2 \cdot 2\text{AzH}^4\text{I}$ ou bien si cette liqueur ne représente qu'une dissolution saturée de HgI^2 dans AzH^4I . Or, la décomposition de l'iodomercurate (1 gr.) par 100 gr. d'eau faite à trois températures (20°, 55°, 95°) différentes montre que la quantité de HgI^2 demeuré dissous augmente avec la temp. et que la liqueur ne contient pas le composé $\text{HgI}^2 \cdot 2\text{AzH}^4\text{I}$. L'iodomercurate de potasse $\text{HgI}^2 \cdot \text{KI} \cdot 1,5\text{H}^2\text{O}$ se conduit de même. AzH^4I et KI mis en liberté par l'action de l'eau dissolvent et seaturent de HgI^2 pour la temp. de l'expérience.

G. ANDRÉ.

Action de l'iode sur les alcalis; E. PÉCHARD (*C. R.*, t. 128, p. 1453; 12.6.99). — En mélangeant de la soude et de l'iode (dissous dans NaI), on peut considérer que l'iode se divise en trois parties I^1 , I^2 , I^3 . I^1 répond à la réaction :



I^2 correspond à la réaction :

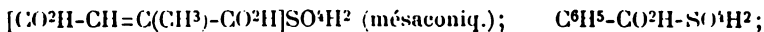
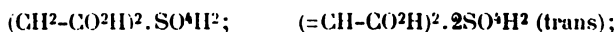


I^3 représente l'iode libre; la liqueur franchement alcaline bleuisant l'empois d'amidon. L'iode peut donc exister libre en présence de soude, ce qui s'explique en admettant que les hypoiodites décomposent NaI comme le font les hypochlorites et les hypobromites. En dissolution dans l'eau, il se produit donc une réaction inverse de (1) et il y a équilibre entre I , NaOH , IONa , NaI . IO^3Na n'intervient pas dans cet équilibre, car la réaction inverse de (2)

n'est pas possible. — Pour déterminer à chaque instant les quantités de I^1 , I^2 , I^3 on fera les 3 opérations suivantes : 1° on détermine le pouvoir oxydant du liquide en employant des solutions titrées de $FeSO^4$ en solution alcaline et de $KMnO^4$: I et $IONa$ oxydent $FeSO^4$; 2° on dose I total en neutralisant 10 cc. de liqueur par HCl . L'iode mis en liberté est dosé par l'hyposulfite; on obtient ainsi la somme $I^1 + I^2 + I^3$; 3° on ajoute un volume connu d'hyposulfite à 10 cc. de liqueur; l'iode libre I^3 donne du tétrathionate, l'hypoiodite transforme $Na^2S^2O^3$ en sulfate; l'iode I^2 reste dans la solution; on le déterminera en neutralisant par HCl comme dans la seconde opération. Cette oxydation de l'hyposulfite par l'hypoiodite n'est pas immédiate, elle est complètement terminée au bout d'une demi-heure. — L'iode libre diminue à mesure qu'augmente la quantité de soude. Avec un mélange correspondant à $I + NaOH$, la temp. variant de 0 à 80°, on trouve que la proportion d'iode libre ne varie pas sensiblement, tandis que celle de l'hypoiodite décroît très rapidement, ce sel se transformant en iodate. — La quantité d'iode libre diminue lentement avec le temps, l'hypoiodite se transforme aussi très lentement en iodate.

G. ANDRÉ.

Combinaisons de quelques acides organiques avec l'acide sulfurique; S. HOOGEWERFF et W. A. Van DORP (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 211). — Certains acides se dissolvent dans SO^4H^2 (à 96 0/0 SO^4H^2) en donnant des combinaisons d'addition. En refroidissant dans la glace la combinaison cristallise. On obtient ainsi :



Ces corps sont très instables et décomposés par tous les liquides.

E. E. BLAISE.

Sur la préparation du glycol; L. HENRY (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 221). — L'auteur a étudié l'action des alcalis caustiques sur la diacétine. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la chaux délitée $Ca(OH)^2$; on ajoute peu à peu la chaux (1 mol.) dans la diacétine et on distille dans le vide la masse demi-solide qui en résulte. On obtient ainsi 93 0/0 du rendement théorique en glycol.

E. E. BLAISE.

Glycérides des acides monobasiques en C¹⁸ ; L. T. C. SCHAU (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 169). — Ce long travail résume les densités, volumes moléculaires et indices de réfraction de l'eau, de la glycérine, des acides butyrique, caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique et stéarique, ainsi que des triglycérides qui dérivent de ces acides.

E. E. BLAISE.

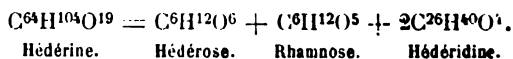
Sur l'oxydation du trichloro-éthoxyéthène ; L. HENRY (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 215). — Le trichloro-éthoxyéthène $\text{CCl}_3=\text{CCl}(\text{O.C}^2\text{H}_5)$ absorbe l'oxygène sec en donnant un nouveau corps qui est très vraisemblablement le chlorure de l'éthoxydichloro-éthanoyle $\text{COCl}-\text{CCl}_2(\text{O.C}^2\text{H}_5)$ et que l'eau transforme en acide oxalique. L'auteur se propose de reprendre l'étude de cette réaction.

E. E. BLAISE.

Sur le cyclopropane-nitrile ; L. HENRY (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 228). — Le corps désigné antérieurement par l'auteur sous le nom de nitrile éthylénoacétique constitue, en réalité, le cyclopropane-nitrile. Ce dérivé est obtenu par distillation répétée du nitrile γ chloro-butyrique, sur la potasse caustique en poudre. L'acide correspondant est, en effet, l'acide triméthylène carbonique, bouillant à 181-182° ; $D_{20} = 1,551$.

E. E. BLAISE.

Contribution à l'étude du lierre, préparation de l'hédérine : HOUDAS (*C. R.*, t. 128, p. 1463 ; 12.6.99). — Le lierre contient plusieurs glucosides. — *Hédérine*. Cristallise dans l'alcool à 90° en longues et fines aiguilles, insolubles dans l'eau, l'éther de pétrole, le chloroforme. Elles se dissolvent bien dans l'alcool et dans l'acétone. Ce glucoside est dextrogyre : $\alpha_D = +16^\circ,27$; sa formule est $\text{C}^{64}\text{H}^{104}\text{O}^{19}$, déterminée par l'analyse et par l'ébullioscopie. Soumis pendant 12 heures à l'action de SO^4H^2 dilué bouillant, il fournit un produit insoluble l'hédéridine qui se dissout dans l'alcool, fond à 234° et dont la formule est $\text{C}^{26}\text{H}^{40}\text{O}^4$, et deux matières sucrées : l'hédérose en fines aiguilles solubles dans l'eau et l'alcool bouillant, fondant à 155°, dextrogyre ($\alpha_D = +102^\circ,66$) dont la formule est $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$, et le rhamnose présentant toutes les propriétés connues de ce corps. On a donc :



G. ANDRÉ.

Nouvelles recherches sur les fonctions diastasiques des plantes indigofères; L. BREAUDAT (*C. R.*, t. 128, p. 1478; 12.6.99). — L'auteur a montré récemment que la production d'indigo bleu au sein des liquides de macération des plantes indigofères est due à l'évolution de phénomènes chimiques et non physiologiques. Le suc des *Indigofera* renferme deux diastases, l'une douée d'un pouvoir hydratant capable de dédoubler l'indican, l'autre possédant des propriétés oxydantes qui se manifestent surtout en présence des alcalis (CaO , K_2O , Na_2O) et aussi en présence de BaO , AzH_3 , MgO ainsi que des carbonates alcalins et alcalino-terreux. De nouvelles recherches ont montré que l'oxydase du suc d'*Isatis alpina* est doué d'un pouvoir oxydant très faible qui s'exalte par la présence des alcalis et des carbonates alcalins, mais que la diastase hydratante peut effectuer son action en l'absence d'alcalis.

G. ANDRÉ.

Sur quelques réactions colorées des oxycelluloses; Edm. JANDRIER (*C. R.*, t. 128, p. 1407; 5.6.99). — Les oxycelluloses, de même que tous les corps à fonctions aldéhydiques, fournissent des réactions colorées quand on les traite par SO^4H^2 en présence d'un phénol. On opère ainsi : Dans un tube à essai, on introduit quelques centigrammes d'un phénol quelconque, puis 1 ou 2 cc. du liquide contenant l'oxycellulose en solution ou même en suspension; on y ajoute 1 gr. SO^4H^2 bien pur. La coloration apparaît au plan de séparation des deux liquides; on la favorise par un chauffage modéré. Le phénol donne une teinte jaune d'or; l' α -naphtol, violette; le β -naphtol, brune; l'hydroquinone et la résorcine, jaune brun; le menthol et le thymol, des teintes rosées qui varient avec la température.

G. ANDRÉ.

Contribution à l'étude des eaux minérales. Sur la source Croizat, près du Mont-Dore; F. PARMENTIER (*C. R.*, t. 128, p. 1408; 5.6.99). — La source que signale l'auteur ne semble pas avoir d'analogues dans la région; elle est située entre la Bourboule et le Mont-Dore. Elle est remarquable par sa teneur en NaCl ; elle renferme des quantités notables d'arsenic (arséniate de soude) et est presque complètement dépourvue de fer.

G. ANDRÉ.

BIBLIOGRAPHIE.

Détermination des poids moléculaires (Constantes physiques utilisées); par **M. Ch. MOUREU**, professeur agrégé à l'Ecole supérieure de Pharmacie. Un vol. in-8°; Carré et Naud, éditeurs, 1899.

La détermination des poids moléculaires présente aujourd'hui pour le chimiste une importance considérable; cependant, il n'existait pas encore d'ouvrage spécial où l'on pût trouver à la fois les données théoriques et pratiques nécessaires à cette détermination. Le livre publié par M. Moureu vient combler cette lacune.

Après avoir nettement défini la molécule, l'auteur étudie successivement les méthodes physiques qui permettent de déterminer sa grandeur à l'état gazeux, dissous, critique et liquide. Bien qu'il ait développé plus particulièrement le côté pratique de son sujet, il n'a pas négligé cependant la partie théorique. Dans une série de chapitres traités rapidement et d'une manière élémentaire, mais qui forment un tout complet, il passe en revue toutes méthodes qui ont été utilisées pour la détermination des poids moléculaires, quelques-unes fort curieuses et peu connues. M. Moureu s'attache d'ailleurs à mettre en évidence l'enchaînement logique des faits et établit avec beaucoup de clarté les relations qui existent entre la pression osmotique d'une solution, son poids de congélation et sa tension de vapeur.

Au point de vue expérimental, le chimiste trouvera dans ce livre tous les renseignements pratiques et toutes les constantes dont il peut avoir besoin; en particulier, la cryoscopie, la tonométrie et la méthode de Victor Meyer y sont traitées avec tous les développements désirables.

Enfin, l'auteur donne un aperçu général des résultats expérimentaux obtenus jusqu'ici, en particulier pour la détermination de la grandeur moléculaire des corps simples, et montre comment les anomalies apparentes peuvent recevoir une explication rationnelle.

Par l'étude méthodique bien qu'élémentaire des données théoriques et, particulièrement, par l'exposé minutieux des détails opératoires qui se rapportent aux méthodes couramment employées, ainsi que par les tableaux où sont rassemblées les constantes numériques, l'ouvrage de M. Moureu rendra de grands services aux chimistes qui le consulteront avec fruit.

E. E. BLAISE,
Docteur ès sciences.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 192. — Sur les propriétés du calcium;
par M. Henri MOISSAN.

Le calcium pur et cristallisé nous a donné les réactions suivantes :

Point de fusion. — Les cristaux de calcium ont été agglomérés sous forme de cylindre par compression violente dans un moule métallique. Ce petit cylindre de calcium a été placé dans une nacelle de chaux vive, disposée à l'intérieur d'un tube de porcelaine. Ce dernier était chauffé au moyen d'un chalumeau à gaz. L'extrémité du fil métallique de la pince thermo-électrique Le Chatelier venait butter contre le cylindre de métal. Les deux ouvertures du tube de porcelaine étaient fermées par des manchons de verre portant des lamelles transparentes qui permettaient de voir le cylindre de calcium dans la nacelle en chaux vive. Enfin, sur le côté d'un de ces manchons, un tube latéral servait à faire le vide au moyen d'une pompe à mercure. Après avoir enlevé tout l'air de l'appareil, on chauffe avec précaution. Il se dégage, au début, une petite quantité de gaz que l'on retire au fur et à mesure de sa production; mais aussitôt que le métal est porté au-dessus du rouge sombre, les dernières traces de gaz sont absorbées et le vide se maintient à 1 mm.

A la température de 760°, il se produit une fusion brusque du métal qui coule dans la nacelle en un liquide brillant.

Après refroidissement, le métal fondu peut se couper au couteau. Il est cependant moins malléable que le sodium ou le potassium. Il se brise par le choc et sa cassure est cristalline. Sa surface, lorsqu'il est totalement exempt d'azote, est brillante d'une couleur blanche bien nette se rapprochant de celle de l'argent. Nous rappellerons que le calcium obtenu par Matthiessen (1) possédait une

(1) MATTHIESSEN, *Lieb. Ann. Ch.*, 1855, t. 93, p. 277.

couleur jaune de bronze, et que broyé au mortier d'agate, il fournissait des stries dorées.

Densité. — La densité du métal cristallisé, retiré du sodium, a été trouvée de 1,85 par la méthode du flacon, au moyen d'essence de térébenthine. La vérification de cette expérience a été faite avec des liquides de densité différente. Le calcium fondu tombait dans l'iodure de propyle de densité de 1,78 et il surnageait dans l'iodure d'allyle, de densité de 1,87. La densité du calcium peut donc être regardée comme égale à 1,85.

Dureté. — Le calcium fondu raye le plomb, et ne raye pas le carbonate de chaux.

Forme cristalline. — Le calcium cristallise en tablettes hexagonales ou en rhomboèdres dérivés. On y rencontre des dendrites avec bourgeonnements hexagonaux réguliers dont les extrémités parfois ont été fondues et sont terminées en massues. Les cristaux hexagonaux sont souvent empilés. Le calcium se présente aussi sous forme d'étoiles hexagonales rappelant les cristaux de glace, mais non déliées. Les cristaux trapus ayant la forme de rhomboèdres d'une grande régularité sont nombreux.

Propriétés chimiques. — L'hydrogène fournit avec le calcium au rouge, un hydrure cristallisé de formule CaH^2 que nous décrirons plus loin.

Le gaz fluor attaque le calcium à la température ordinaire. La réaction est très violente, elle produit une vive incandescence et le fluorure de calcium qui en résulte est presque toujours fondu. Cependant, on rencontre au milieu du produit de la réaction, quelques petits cristaux cubiques blancs ou transparents présentant l'aspect de la fluorine.

Le calcium n'est pas attaqué par le chlore à froid, mais vers 400°, la réaction se produit avec incandescence et formation de chlorure de calcium fondu. Il n'est pas attaqué par le brome liquide; mais il brûle dans la vapeur de ce métalloïde au-dessus du rouge sombre. L'iode n'exerce pas sur le calcium une action bien énergique, à son point d'ébullition; mais, un peu au-dessus de cette température, le calcium brûle avec éclat dans la vapeur d'iode.

Nous rappelons que le calcium de Matthiessen réagissait sur le chlore à froid, ce qui tenait à la présence de l'azoture, ce dernier composé étant, en effet, attaqué par le chlore, à la température ordinaire, ainsi que nous le verrons plus loin.

Chauffé dans l'oxygène à la température de 300°, le calcium brûle avec une lumière éclatante. Le dégagement de chaleur est assez grand pour fondre et volatiliser en partie la chaux qui se

produit, phénomène qui n'a été obtenu jusqu'ici qu'au moyen de l'arc électrique. Dans le voisinage de la nacelle, on trouve des sphères transparentes de chaux fondue. Il ne s'est pas formé de bioxyde de calcium. Cette combustion fournit une très belle expérience de cours.

Légèrement chauffé dans l'air, le calcium brûle avec facilité en produisant des étincelles brillantes et très lumineuses. Dans un courant d'air au rouge sombre, ce métal laisse une masse spongieuse, en partie fondue, qui se décompose par l'eau en donnant de l'ammoniaque et de la chaux éteinte. Le calcium fixe donc, en brûlant, les deux éléments de l'air, azote et oxygène. Il ne paraît pas se former de peroxyde, car le résidu refroidi, traité par l'acide sulfurique, n'a pas fourni d'ozone ou d'eau oxygénée.

Le soufre ne réagit pas à sa température de fusion, mais la combinaison se produit avec incandescence au-dessus de 400°. Le sulfure formé est blanc et se décompose par l'acide chlorhydrique étendu, en fournissant de l'hydrogène sulfuré sans dépôt de soufre. Le sélénium et le tellure réagissent de même vers le rouge sombre en fournissant des composés dont nous poursuivons l'étude.

Le calcium brûle avec une vive incandescence dans la vapeur de phosphore. Le produit de la réaction décompose l'eau avec formation d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Avec l'arsenic, la réaction se produit au moment où ce métalloïde commence à se sublimer. La chaleur dégagée est notable, et il reste dans le tube une matière fondue, de couleur foncée, qui décompose l'eau froide avec formation d'hydrogène arsenié et d'une poudre noire insoluble. L'antimoine, de même, donne avec le calcium un composé qui entre en fusion grâce à la chaleur produite par la réaction. Cet antimoniure de calcium est décomposable par l'eau et l'acide chlorhydrique étendu, mais il ne fournit pas d'hydrogène antimonié. Ce qui s'explique facilement par la température de la réaction.

Comme précédemment, il se produit une poudre noire insoluble assez abondante. Le bismuth se combine, au rouge sombre, au calcium avec incandescence. L'alliage obtenu décompose l'eau à froid, en dégageant de l'hydrogène et en fournissant aussi un précipité noir.

Le calcium cristallisé se combine au noir de fumée, au-dessous du rouge sombre, avec un grand dégagement de chaleur. Il se forme du carbure de calcium. Ce composé est blanc et examiné au microscope, en fragments de faible épaisseur, il est transparent. La même expérience a été répétée avec du graphite pur et a

donné les mêmes résultats, bien qu'à une température un peu plus élevée.

En variant la proportion de métal, nous n'avons pas obtenu jusqu'ici d'autres composés du carbone.

Lorsque l'on porte au rouge un mélange de calcium et de silicium cristallisé, il se produit une combinaison avec dégagement de chaleur. Le siliciure formé ne s'attaque pas sensiblement par l'eau, tandis qu'il est détruit par l'acide chlorhydrique, lentement à froid, plus rapidement à chaud. Dans cette réaction, il se dégage un mélange d'hydrogène et d'hydrogène silicié avec production très abondante de silicium.

Le calcium, ainsi que nous l'avons établi précédemment, est soluble dans le sodium, dans lequel il se dépose cristallisé par refroidissement. Il n'est pas notablement soluble dans le potassium. Avec le magnésium il fournit un alliage cassant, décomposant l'eau froide. Avec le zinc ou le nickel, on obtient de même des alliages très cassants. L'étain, chauffé légèrement au-dessus de son point de fusion, se combine au calcium avec chaleur et lumière. Il nous a fourni un alliage blanc et cristallin de densité 6,70 renfermant 3,82 de calcium et décomposant très lentement l'eau froide.

Lorsque l'on triture, dans une atmosphère d'acide carbonique, un mélange de calcium cristallisé et de mercure, la combinaison se produit à la température ordinaire avec dégagement de chaleur. Si la quantité de calcium est suffisante, on obtient un amalgame cristallin. Distillé dans une atmosphère d'hydrogène vers 400° cet amalgame ne fournit pas d'hydrure. Au contraire, chauffé dans l'azote à la même température, il s'unit à ce corps simple et donne une poudre de couleur foncée qui décompose l'eau en produisant de l'ammoniaque et de la chaux hydratée comme l'azoture de calcium que nous décrirons plus loin. A la température du laboratoire, en présence de l'air, l'amalgame de calcium noircit instantanément, fixe l'oxygène et une certaine quantité d'azote.

Au rouge, le calcium réduit les fluorures et les chlorures de potassium et de sodium avec mise en liberté du métal alcalin. Dans les mêmes conditions, les iodures ne sont pas attaqués.

Le calcium réduit l'iodure de calcium en fusion, le métal disparaît, et il se produit un sous-sel de couleur rouge. Nous avons du reste obtenu le même composé en cristaux rouges transparents, dans l'électrolyse de l'iodure de calcium. Le chlorure de calcium fournit une réaction semblable.

Action de quelques composés oxygénés sur le calcium. — L'eau est attaquée à la température ordinaire avec dégagement d'hydrogène et formation d'hydrate de chaux. Cette décomposition se produit sans incandescence. Elle est assez lente dans l'eau pure à cause de la formation de l'hydrate de chaux; elle est beaucoup plus rapide dans l'eau sucrée qui dissout cet hydrate de chaux dès qu'il se produit.

Le calcium décompose le gaz sulfureux avec incandescence vers le rouge sombre. La réaction paraît complexe. Il se produit une petite quantité de sulfure de calcium, mais ce résidu dégage encore de l'hydrogène au contact de l'eau, bien que formé en présence d'un grand excès d'acide sulfureux.

Le calcium prend feu dans une atmosphère de bioxyde d'azote au-dessous du rouge sombre. La réaction produit une lumière éblouissante et donne de la chaux fondue ne renfermant jamais d'azoture. Il est vraisemblable que la température de la réaction est trop élevée pour laisser subsister l'azoture de calcium.

L'anhydride phosphorique est réduit au-dessous du rouge par le calcium avec incandescence, explosion et rupture de tube.

L'anhydride borique, mélangé de cristaux de calcium, et chauffé vers 600°, se réduit avec une vive incandescence. Le résidu, repris par l'eau, puis par l'acide fluorhydrique, ne donne que des traces de gaz, et il reste une poudre marron présentant tous les caractères du bore (1). Nous avons varié les conditions de l'expérience et les résultats ont toujours été les mêmes; nous n'avons jamais obtenu des cristaux du borure de calcium que nous avons étudié antérieurement avec M. Williams (2).

Le calcium réduit la silice au-dessous du rouge avec un grand dégagement de chaleur. Il se forme du siliciure de calcium et une petite quantité de silicium. Le silicium est attaquant par l'acide chlorhydrique avec production d'hydrogène silicié et de silicium, de même que dans la réaction du silicium sur le calcium.

L'acide carbonique agit différemment sur le calcium, suivant que ce dernier est chauffé lentement ou brusquement au milieu de ce gaz. Dans les cas où la réaction est lente, le métal se recouvre de carbone, de chaux et d'une petite quantité de carbure; ces corps solides limitent la réaction, et, après une heure de chauffe, le métal est incomplètement attaqué. Le résidu mis au contact de l'eau fournit de l'hydrogène mélangé à de petites quantités d'oxyde

(1) MOISSAN.

(2) MOISSAN et WILLIAMS.

de carbone et d'acétylène. Au contraire, si l'on chauffe vivement le calcium, la combinaison est totale, le calcium fixe le carbone et l'oxygène, et l'acide carbonique est complètement absorbé.

Dans une atmosphère d'oxyde de carbone, le calcium chauffé au rouge naissant, produit un dépôt de charbon et de carbure. La réaction est toujours incomplète.

Une petite quantité de calcium, chauffée en présence d'un excès de sesquioxyde d'uranium, d'acide vanadique ou d'acide titanique détermine la réduction avec incandescence de ces oxydes et produit un oxyde inférieur.

Action des acides. — L'acide azotique fumant n'attaque que très lentement le calcium pur, bien exempt de chaux. La présence d'une petite quantité d'eau rend l'attaque rapide. Avec l'acide sulfurique fumant l'attaque est immédiate à froid. Il se dépose du soufre et il se dégage de l'acide sulfureux sans trace d'hydrogène sulfuré.

L'acide sulfurique monohydraté attaque de même le calcium à froid avec production de soufre, d'acide sulfureux et d'hydrogène sulfuré.

Les acides chlorhydrique et acétique attaquent violemment le calcium avec dégagement d'hydrogène.

Action des composés hydrogénés des métalloïdes. — Le calcium cristallisé, chauffé au-dessous du rouge sombre dans un courant de gaz acide chlorhydrique devient incandescent et se transforme en chlorure de calcium.

Dans l'hydrogène sulfuré, la réaction est encore très vive; elle se produit au-dessous du rouge et il reste du sulfure de calcium.

Si l'on chauffe au rouge sombre du calcium dans un courant de gaz ammoniac, il se produit, en un point du métal, une incandescence qui se propage dans toute la masse sans qu'il soit utile de continuer à chauffer. Il se forme un mélange d'azoture et d'hydrure.

A froid, le gaz ammoniac paraît sans action sur le calcium cristallisé. Liquéfié, il s'y combine à la température de -40° en formant un corps solide à reflets mordorés qui est le calcium ammonium que nous étudierons plus loin.

Action du calcium sur quelques carbures d'hydrogène.

Acétylène. — Nous avons chauffé dans une cloche courbe, un poids déterminé de calcium en présence d'un volume connu de gaz acétylène. Au moment où l'acétylène commence à se polymériser, on voit le fragment de calcium devenir incandescent et

du carbone se dépose à la surface du métal. Ce dépôt de carbone empêche la réaction d'être complète et de plus, comme la température s'élève, les phénomènes de polymérisation de l'acétylène interviennent rapidement et l'on ne peut rien conclure des résultats de l'expérience.

Dans une autre expérience nous avons fait arriver un courant continu de gaz acétylène sec dans un tube de verre de Bohême effilé à l'une de ses extrémités de façon que l'on puisse le fermer rapidement, à un moment donné, par un jet de chalumeau. Deux à trois décigrammes de calcium cristallisé avaient été disposés au préalable dans une nacelle de nickel au milieu du tube de verre. Lorsque cet appareil a été complètement rempli de gaz acétylène, on a chauffé lentement la partie du tube qui contenait la nacelle, jusqu'au rouge sombre. A cette température, une incandescence assez vive s'est produite. Aussitôt l'extrémité effilée du tube de verre a été scellée. L'incandescence s'est continuée et après refroidissement on a retiré de la nacelle un produit fondu qui ne renfermait pas de calcium et qui décomposait l'eau froide. Les gaz recueillis sont formés d'un grand excès d'hydrogène et d'une petite quantité d'acétylène. Dans l'action de l'acétylène au rouge sur le calcium, il se produit un mélange de carbure et d'hydrure de calcium.

L'acétylène liquéfié ne réagit pas en tube scellé sur le calcium après un contact prolongé d'un mois.

Ethylène. — Le gaz éthylène ne réagit pas sur le calcium au-dessous du rouge sombre. Au-dessus de cette température, il se produit une petite quantité de carbure de calcium et un dépôt de charbon qui limite bientôt la réaction.

Méthane. — La réaction est identique à celle de l'éthylène. Dans toutes ces expériences la décomposition a toujours été incomplète, même à la température de ramollissement du verre de Bohême et elle s'est toujours produite sans phénomène d'incandescence.

Enfin nous indiquerons deux réactions intéressantes fournies par le calcium en présence des composés du bore.

La vapeur de brome de bore est décomposée au rouge sombre par le calcium avec incandescence. Il se fait du bromure de calcium et une poudre chamois, inattaquable par l'acide chlorhydrique; cette poudre présente tous les caractères du bore.

Le calcium décompose l'azoture de bore avec formation d'azoture de calcium et de bore amorphe. Cette expérience a été faite en chauffant le mélange dans le vide.

N° 193. — Préparation du lithium ammonium, du calcium ammonium et des amidures de calcium et de lithium ; par M. Henri MOISSAN.

Dès que l'on fait arriver de l'ammoniac liquéfié dans un tube refroidi à -50° au contact de calcium ou de lithium, on voit se produire une solution d'un bleu intense à reflets modérés. Cette expérience est donc comparable à l'action de l'ammoniac liquide sur le potassium et le sodium. On sait qu'il se produit dans ces conditions des ammoniums métalliques de formule AzH^3K et AzH^3Na (Joannis) qui, à la température et à la pression ordinaire, se dédoublent en laissant dégager le gaz ammoniac et en régénérant le métal alcalin en beaux cristaux brillants (Seely). Cette réaction indiquée par Weyl (1) puis reprise avec détails par l'Américain Seely (2), étudiée ensuite au point de vue qualitatif par Gore (3), a fourni récemment à M. Joannis (4) le sujet des belles recherches dans lesquelles il a établi la formule de ces ammoniums et les réactions très curieuses qu'ils fournissent avec l'oxygène, l'oxyde de carbone, le protoxyde et le bioxyde d'azote, les métaux et quelques chlorures.

Actuellement les chimistes ne sont pas d'accord sur la constitution de ces métaux ammoniums. Quelques-uns, et en particulier M. Joannis, les considèrent comme de véritables combinaisons. D'autres, tels que M. Seely, les regardent comme des solutions des métaux alcalins dans l'ammoniac liquéfié. L'important travail de M. Cady (5), qui vient d'établir qu'une solution ammoniacale de sodammonium ne s'électrolyse pas sous l'influence du courant et se présente comme un conducteur métallique dont la conductibilité croît avec la quantité de métal alcalin en solution, semble venir à l'appui de cette dernière hypothèse.

Nous devons ajouter que la limite qui sépare la dissolution de certaines combinaisons dites moléculaires est tellement indécise, qu'il est toujours possible de discuter longuement sur un semblable

(1) WEYL, *Ann. Physik und Chemie*, 1864, t. 124, p. 601, et t. 123, p. 340.

(2) SEELY, *Chem. News*, t. 23, p. 169.

(3) GORE, *Proceedings Roy. Soc.*, 1872, t. 20, p. 441; 1873, t. 21, p. 140; et *Philosophical Mag.*, 1873, t. 44, p. 315.

(4) JOANNIS, *Comptes rendus*, t. 109, p. 900 et 965; t. 110, p. 238; t. 112, p. 337 et 392; t. 113, p. 795; t. 114, p. 585; t. 116, p. 1370 et 1518; t. 117, p. 713 et 1119.

(5) LADY, *Phys. chim.*, 1897, t. 1, p. 707.

sujet. Nous estimons pour notre part qu'il est préférable d'apporter de nouveaux faits à cette étude controversée.

L'étude méthodique des propriétés du calcium nous a conduit, à propos de nos expériences sur l'azoture de calcium, à rechercher quelles étaient les réactions fournies par le calcium en présence de l'ammoniac gazeux et liquéfié.

Dès nos premiers essais sur l'action de l'ammoniac liquide sur le calcium, nous nous sommes trouvé en présence d'une réaction signalée par M. Joannis à propos du sodammonium (1), à savoir : que le métal ammonium se décompose lentement à la température ordinaire en produisant un amidure et de l'hydrogène :



Voulant de plus, dès le début de ces expériences, nous rendre compte de la température limite à laquelle les ammoniums alcalins peuvent se former, nous avons opéré dans la même expérience sur les 4 métaux suivants ; potassium, sodium, lithium et calcium. En généralisant cette expérience, nous comptons rendre les résultats plus probants.

Chaque métal, dont la surface est bien brillante, était disposé en tube de verre en U dont une branche était effilée et dont l'autre branche recourbée était mise en communication avec un appareil producteur de gaz ammoniac. Ce dernier était séché sur de la potasse fondue, puis sur de la tournure de sodium.

Au moyen de 4 tubes de verre soudés sur le tube abducteur, le même courant de gaz ammoniac traversait en même temps les quatre tubes en U qui pouvaient être maintenus à une température fixe dans un bain-marie. Un robinet de verre permettait d'augmenter ou de diminuer la vitesse du courant. Le bain-marie était formé par un verre de Bohême, rempli d'eau qui nous donnait facilement une température constante comprise entre 100° et 0°.

Pour les températures inférieures, on remplaçait l'eau par de l'acétone, dont on pouvait diminuer progressivement la température en y ajoutant des fragments d'acide carbonique solide. On descendait ainsi de 0° à — 75 point de solidification du gaz ammoniac.

Dans cette recherche, nous opérions donc à la pression atmosphérique et nous ne faisons varier que la température.

(1) JOANNIS, Sur l'amidure de sodium et sur un chlorure de disodammonium (*C. R.*, 1891, t. 112, p. 392).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Le lithium s'attaque à.....	+ 70° liquéfaction.
Le calcium s'attaque à.....	+ 20° sans liquéfaction.
Le potassium s'attaque à.....	— 2° liquéfaction.
Le sodium s'attaque à.....	— 20° liquéfaction.

Cette expérience établit d'abord que les quatre métaux se combinent au gaz ammoniac. Il va de soi que les températures obtenues seront les limites supérieures d'attaque de ces métaux. Ces chiffres représentent aussi les températures de décomposition des métaux ammonium à la pression ordinaire dans un courant de gaz ammoniac.

Nous avons en effet réalisé l'expérience inverse, qui consiste à préparer le métal ammonium par l'ammoniac liquide, puis à élever lentement sa température. On reconnaît qu'à 20° le sodammonium se détruit en donnant de l'ammoniac et le métal; la même décomposition se passe à — 2° pour le potassammonium et nous reconnaissons de suite que le calcium ammonium et le lithium ammonium seront des composés stables à la température et à la pression ordinaires. Ces deux métaux ammoniums seront donc beaucoup plus maniables que le potassammonium et le sodammonium.

D'un autre côté, nous nous sommes assuré qu'à cette même pression atmosphérique, l'ammoniac solide à — 80° n'attaquait pas nos quatre métaux mais qu'aussitôt que la liquéfaction se produisait, le métal ammonium prenait naissance et qu'en raison de la chaleur dégagée par la réaction l'attaque s'accélérait.

Nous ajouterons encore que dans une expérience rapide, on peut produire avec facilité le métal ammonium à la pression ordinaire et régénérer le métal libre cristallisé sans qu'il se produise d'amidure si l'on ne dépasse pas les températures limites que nous avons indiquées.

Lithium ammonium (1). — Le lithium employé dans ces recherches a été préparé par l'élégante méthode de M. Güntz. Les premières expériences entreprises sur ce nouveau composé ont été faites avec un échantillon de lithium que M. Güntz avait eu l'obligeance de mettre à notre disposition. Nous tenons à lui en adresser tous nos remerciements.

(1) Seely a démontré que le lithium donnait avec l'ammoniac liquéfié une solution bleue, mais qu'il était moins soluble dans ce liquide que le sodium ou le potassium.

Le lithium bien brillant est placé dans un tube en U maintenu à la température du laboratoire. Cet appareil est traversé par un courant de gaz ammoniac sec. Dès que le courant gazeux pénètre dans le tube, le lithium prend une teinte mordorée et il ne tarde pas à se liquéfier avec un dégagement de chaleur sensible. Il se produit un liquide à reflets mordorés qui grimpe avec facilité dans le tube et qui continue à fixer de l'ammoniac. Quand l'absorption a cessé, on arrête le courant d'ammoniac et on porte le tube en U à la température de $+70^{\circ}$. Cette dernière partie de la préparation doit être faite très rapidement, afin d'éviter la transformation du lithium ammonium en amidure (1).

Dans ces conditions l'excès d'ammoniac se dégage et il reste un corps solide, de couleur mordorée, prenant feu au contact de l'air.

Si on place le lithium dans l'ammoniac liquide et qu'on laisse le tube revenir lentement à la température ordinaire, le liquide bleu foncé qui s'est produit tout d'abord s'épaissit de plus en plus et prend une belle teinte mordorée. Après vingt-quatre heures sous la pression atmosphérique, le contenu du tube présente une composition sensiblement constante. Nous avons trouvé les teneurs suivantes : AzH^3 , 89.04, 87.00, 88.72 et 88.37. Ces chiffres correspondent à la formule $(\text{AzH}^3)^3\text{Li}$, qui exigerait AzH^3 , 87.93. Ce corps peut être considéré comme une solution saturée de gaz ammoniac ou comme le composé AzH^3Li , 2AzH^3 retenant un léger excès d'ammoniac en raison de sa viscosité.

Du reste si on fait agir le gaz ammoniac sur le lithium à la température ordinaire, on obtient toujours un produit visqueux dont la composition jusqu'à $+70^{\circ}$ donne une teneur en ammoniac supérieure à celle qu'exigerait la formule AzH^3Li .

Pour établir la composition du lithium ammonium solide, nous avons poursuivi deux séries d'expériences. Dans la première, nous avons fait la synthèse du lithium ammonium.

Nous sommes parti d'un poids déterminé de lithium et nous avons pesé l'ammoniac fixé sur le métal. C'est ainsi qu'ont été faites les expériences 1 et 2. Au contraire, les analyses 3 et 4 ont été obtenues en préparant le lithium ammonium ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, et en dosant l'ammoniac par la méthode de Schlœsing.

	I.	II.	III.	IV.	Théorie pour AzH^3Li .
Lithium.....	28.07	28.40	28.72	28.82	29.16
Ammoniaque.....	71.93	71.60	71.28	71.18	70.83

(1) Un échantillon de lithium ammonium maintenu 3 heures entre $+65^{\circ}$ et $+70^{\circ}$ était complètement transformé en amidure.

Ces analyses nous ont fourni en ammoniac et en lithium des nombres très voisins de ceux exigés par la formule AzH^3Li . Nous les avons vérifiés en employant la méthode de M. Joannis, pour l'analyse des métaux ammonium, avec cette différence que nous opérions à une pression toujours inférieure à la pression atmosphérique la tension de dissociation du lithium ammonium et la tension de sa solution saturée étant inférieure à cette pression, à la température ordinaire. Nous avons préparé un tube de lithium ammonium en solution dans l'ammoniac, en partant d'un poids connu de métal. Nous avons enlevé l'excès d'ammoniac à $+17^\circ$ au moyen d'une pompe à mercure, jusqu'à apparition à la partie supérieure d'un anneau de métal libre. Le tube a été fermé, puis pesé. Dans ces conditions, ce petit appareil renfermait encore un léger excès de gaz ammoniac et l'anneau a repris rapidement une teinte mordorée. On fait à nouveau le vide jusqu'à réapparition de l'anneau métallique, puis on a encore pesé. En répétant une troisième fois cette expérience, l'anneau de lithium est resté permanent. Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

	AzH^3 pour 100.
Anneau non persistant.....	74.10
— — —.....	72.60
— persistant.....	69.12

Cette expérience correspond bien à la formule AzH^3Li .

Le lithium ammonium se décompose au contact de l'eau en donnant de l'ammoniac, de la lithine et de l'hydrogène.



Il est beaucoup moins soluble dans l'ammoniac liquide que le sodammonium.

La solution ammoniacale de ce métal ammonium fournit des réactions importantes avec les dissolutions ammoniacales d'un certain nombre de corps simples tels que le soufre (1), le phosphore et l'iode. Nous en poursuivons l'étude.

Le lithium ammonium en solution ammoniacale, avec ou sans pression, se transforme lentement à la température ordinaire et beaucoup plus rapidement de $+65^\circ$ à $+80^\circ$ en amidure de lithium. On obtient, dans cette décomposition, des cristaux brillants, transparents d'amidure, très peu solubles dans l'ammoniac liquéfié,

(1) A propos du soufre, nous ferons remarquer que ce métalloïde fournit avec l'ammoniac liquide une solution de sulfammonium dichroïque, rouge foncé que nous décrirons dans une prochaine communication.

décomposables par l'eau et donnant à l'analyse les chiffres suivants : lithium, 29.67 et 30.62; ammoniac, 68.90 et 67.30. La théorie indique : Li 30.43 et AzH^3 69.56 pour AzH^2Li .

Lorsqu'on soumet à l'action du vide le lithium ammonium solide et cristallisé à une température comprise entre $+50$ et $+60^\circ$ l'ammoniac se dégage et il reste du lithium cristallisé. Au contraire, si l'on fait le vide lentement sur un échantillon de lithium ammonium à la température ordinaire, il se décompose, et dans ce cas, il reste un mélange de métal et d'amidure de lithium.

Calcium ammonium. — Le calcium cristallisé est disposé dans un tube en U comme précédemment et maintenu à une température de $+15^\circ$. On fait arriver sur le métal un courant de gaz sec à la température ordinaire, et l'on voit aussitôt chaque cristal prendre une teinte d'un beau jaune mordoré et augmenter de volume. Au moment où le gaz ammoniac arrive au contact du calcium, la température s'élève, et il est bon de modérer la vitesse du courant gazeux. A une température comprise entre $+15^\circ$ et $+20^\circ$, il ne se produit qu'une combinaison solide et l'on n'observe pas la liquéfaction en présence de gaz ammoniac que fournissent les métaux alcalins (1).

Le calcium ammonium prend feu, lui aussi, au contact de l'air. Cette réaction peut même fournir une très belle expérience de cours. On place dans un tube en U des cristaux de calcium et on fait arriver dans l'appareil, à la température ordinaire, un courant de gaz ammoniac. Au début de l'expérience, le courant doit être assez lent. La transformation du métal en calcium ammonium se produit avec facilité. On augmente alors brusquement la vitesse du courant qui entraîne dans l'air les parcelles de calcium ammonium qui prennent feu et brûlent avec un vif éclat.

Le calcium ammonium, mis en présence d'ammoniac liquide, ne tarde pas à donner une masse pâteuse en fixant de l'ammoniac; le composé est d'ailleurs très peu soluble dans l'ammoniac liquéfié. Le liquide surnageant est coloré en bleu pâle et ne renferme que des traces de calcium.

Le calcium ammonium, de couleur plus bronzée que le lithium ammonium, se décompose peu à peu à la température ordinaire, soit seul, soit en présence d'ammoniac liquéfié. Il fournit des cristaux transparents d'amidure en même temps qu'il se dégage de

(1) Dans cette préparation, si l'on opère à une température plus basse (vers 0° par exemple), le calcium ammonium solide fixe du gaz ammoniac et devient pâteux.

l'hydrogène et de l'ammoniac. Ces cristaux répondent à la formule (1) $(\text{AzH}^3)^3\text{Ca}$.

Ce calcium ammonium est un corps à réaction très énergique, dont nous poursuivons l'étude.

Composition du calcium ammonium. — Les méthodes analytiques employées sont semblables à celles que nous avons indiquées à propos du lithium ammonium. Les déterminations 1, 2 et 3 ont été faites par synthèse en pesant d'une part le calcium et d'autre part le gaz ammoniac fixé. L'analyse n° 4 a été exécutée en prenant un poids donné de calcium ammonium et en dosant le calcium et l'ammoniac :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie pour $(\text{AzH}^3)^3\text{Ca}$.
Calcium.....	37.04	37.60	37.41	37.44	37.03
Ammoniac.....	62.96	62.40	62.59	62.51	62.96

Pour bien démontrer que la formule du corps solide renferme plus de 2 molécules d'ammoniac nous choisirons parmi les mesures nombreuses exécutées sur ce sujet l'expérience suivante :

Un poids de calcium de 0^{gr},186 a été placé dans un tube en l' taré et traversé par un courant de gaz ammoniac à +15°. Les cristaux ont pris un ton mordoré, particulièrement du côté de l'arrivée du gaz. L'expérience a été arrêtée avant que la transformation du calcium fût complète et quand il existait encore nettement des cristaux de métal non altérés.

Le produit était solide et il avait fixé 0^{gr},265 d'ammoniac ce qui correspond à une teneur de 58.73 0/0. $(\text{AzH}^3)^3\text{Ca}$ exigerait 45.91 0/0.

Les chiffres que nous avons obtenus dans les analyses précédentes correspondent donc à la formule brute $(\text{AzH}^3)^4\text{Ca}$.

On peut dans ce cas considérer le calcium comme tétra-atomique ou bien donner au calcium ammonium la formule $(\text{AzH}^3)^3\text{Ca } 2\text{AzH}^3$ dans laquelle ce métal conserve sa diatomicité.

Cette dernière hypothèse nous semble moins admissible, étant données les expériences que nous avons poursuivies en faisant varier la pression et la température et qui ne nous ont jamais fourni de composés intermédiaires à 2 molécules d'ammoniac.

Conclusions. — Le potassium, le sodium, le lithium et le calcium se combinent au gaz ammoniac, et les ammoniums fournis se dédoublent à la pression ordinaire aux températures de +70° pour le lithium : +20° pour le calcium, — 2° pour le potassium.

(1) Ca, 56.31 et 55.96; Az, 37.78 et 38.14 — théorie : Ca, 55.55; Az, 38.88; II, 5.55.

— 20° pour le sodium. Les ammoniums du lithium et du calcium prennent feu au contact de l'air à la température ordinaire et répondent aux formules AzH^3Li et $(AzH^3)^4Ca$.

Ces deux composés ne sont pas dissociables à la température et à la pression ordinaires dans le gaz ammoniac; ce sont des combinaisons stables qui se prêtent plus facilement que les ammoniums alcalins à des réactions d'addition et de substitution.

**N° 194. — Action de l'acétylène sur les métaux ammoniums;
par M. Henri MOISSAN.**

Lorsqu'on fait réagir les métaux alcalins sur les différents carbures d'hydrogène et sur les composés organiques, la décomposition est le plus souvent violente. Aussitôt que la température s'élève, les phénomènes compliqués de polymérisation et d'hydrogénation interviennent et masquent bientôt la réaction principale. La facilité avec laquelle les métaux ammoniums fournissent des combinaisons à basse température permet d'obtenir une nouvelle méthode de réaction beaucoup plus lente et beaucoup plus maniable.

Après l'étude du lithium ammonium et du calcium ammonium, nous étions logiquement conduit pour compléter nos travaux sur les carbures, à faire réagir l'acétylène sur les métaux ammoniums.

Dans des importantes recherches sur une nouvelle classe de radicaux métalliques, M. Berthelot (1) avait signalé l'existence des composés C^2HNa et C^2Na^2 qu'il a préparé par l'action du sodium à chaud sur le gaz acétylène.

Plus récemment M. Matignon (2), en modérant cette réaction, a pu obtenir, par la même méthode, le carbure de sodium pur et amorphe, C^2Na^2 , et en étudier les principales propriétés. Enfin nous avons indiqué (3) que les composés C^2HNa et C^2HK pouvaient se préparer à froid par l'action de l'acétylène sur le métal alcalin et fournir par leur dissociation un dégagement de gaz acétylène, et les carbures C^2K^2 et C^2Na^2 .

Description de l'appareil. — Le dispositif employé dans ces nouvelles recherches était des plus simples; il était formé de deux appareils, l'un producteur de gaz ammoniac sec, l'autre de gaz acétylène. Ces deux appareils étaient reliés aux extrémités d'un tube en T portant à son point de croisement un robinet à trois voies.

(1) BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.*, 4^e série, t. 41, p. 385.

(2) MATIGNON, *Comptes rendus*, t. 124, p. 775 et 1026; t. 125, p. 1033.

(3) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. 120, p. 302.

La réaction se produisait dans un tube en U à bouchons de verre rodés, tels que ceux que l'on utilise pour l'analyse organique.

Ce tube en U était réuni au tube en T par l'une de ses tubulures, tandis que l'autre tubulure était jointe à un tube abducteur vertical d'une hauteur de 0^m,80. Le tube abducteur débouchait sur une cuve à mercure, il permettait de recueillir les gaz dégagés. Les différentes parties de l'appareil étaient reliées entre elles au moyen de joints de caoutchouc à vide parfaitement secs. Le tube en U, qui pouvait être entouré soit d'un mélange réfrigérant, soit d'un bain d'eau chaude, était facilement enlevé à certains moments de l'expérience et pouvait être pesé plein de gaz ammoniac ou d'hydrogène. Il avait été taré au préalable, alors qu'il était rempli de chacun de ces gaz.

Détails d'une expérience. — On commence par mettre le tube en U en communication latérale avec un appareil à acide carbonique sec. On enlève l'un des bouchons de verre et l'on place l'orifice sous la matrice d'une presse à sodium, de telle sorte que le fil de métal alcalin qui en sort soit constamment maintenu dans une atmosphère d'acide carbonique et conserve son éclat métallique.

Ce métal est ensuite poussé dans la partie horizontale du tube en U, sans avoir le contact de l'air. On opère ainsi pour le potassium, le sodium, le lithium. Quant au calcium, on projette les cristaux de métal pur au fond du tube qui est ensuite bouché. L'acide carbonique est chassé par un courant d'hydrogène puis par une simple pesée on obtient le poids du métal.

Le tube en U est mis en communication avec le tube en T d'une part et le tube abducteur de l'autre. On fait arriver le courant de gaz ammoniac, ensuite on abaisse la température au moyen d'acétone et d'acide carbonique solide. Par un refroidissement suffisant le gaz ammoniac se liquéfie et il se produit une solution mordorée de sodammonium. On arrête la liquéfaction de l'ammoniaque lorsque le niveau du liquide dépasse la courbure supérieure du tube en U de quelques millimètres. Il va de soi que l'ammoniac liquéfié doit être en grand excès par rapport au métal alcalin. A ce moment de l'expérience, au moyen du robinet à trois voies, on arrête le courant de gaz ammoniac et on laisse arriver le gaz acétylène. Ce dernier s'absorbe de suite et se dissout en très grande quantité dans l'ammoniaque liquide, sans que la pression change sensiblement dans l'appareil. Il se forme bientôt deux couches liquides; l'une inférieure, limpide et incolore; l'autre surnageante, visqueuse et d'une belle couleur bleu foncé.

Sur la surface de séparation, de petites bulles gazeuses se produisent et sont absorbées en grande partie par le liquide limpide. Peu à peu le volume de la couche supérieure diminue et des gaz commencent à se dégager dans l'éprouvette de la cuve à mercure. Enfin la dernière gouttelette huileuse de couleur bleue a disparu, le liquide restant est complètement incolore, on interrompt alors toute arrivée de gaz. Pendant ces opérations, le bain d'acétone a été maintenu, d'une façon constante, à une température qui peut varier de -40 à -80° .

Lorsque la décoloration du métal ammonium par l'acétylène est complète, le tube en U est sorti du réfrigérant et abandonné à la température du laboratoire. On recueille alors la totalité des gaz qui se dégagent d'une façon continue. Quand tout dégagement a cessé on ferme ce tube, on l'essuie et on le pèse. Les gaz sont ensuite soumis à l'analyse.

La conduite de l'expérience est la même avec tous les métaux ammoniums.

Action de l'acétylène sur le sodammonium. — Après que l'action du gaz acétylène sur la solution bleue ammoniacale de sodammonium est épuisée, on obtient à -40° , un liquide limpide, incolore, dans lequel on voit, aussitôt que la température s'abaisse à -60° , se déposer des cristaux transparents. Le même phénomène se produit dès qu'on laisse l'ammoniac se dégager. Dans une expérience nous avons pris $0^{\text{gr}},363$ de sodium et nous avons obtenu, après dégagement complet des gaz, un composé blanc cristallisé pesant $0^{\text{gr}},751$, la formation du composé C^2HNa exigerait théoriquement $0^{\text{gr}},757$. Dans une autre expérience $0^{\text{gr}},836$ de sodium nous a donné un composé de $1^{\text{gr}},730$, le poids correspondant pour C^2HNa aurait été de $1^{\text{gr}},744$.

Outre ces deux expériences de synthèse, nous avons préparé à nouveau ce composé et nous en avons fait l'analyse en le mettant au contact de l'eau. Il se produit une décomposition immédiate avec dégagement de gaz acétylène et formation de soude caustique. Le carbone a été dosé d'après le volume d'acétylène, et le sodium a été obtenu par titrage alcalimétrique ou par pesée à l'état de sulfate.

						Théorie pour C^2HNa .
Carbone	49.36	49.68	"	"	49.62	50.00
Sodium.....	48.18	48.33	48.32	48.21	47.80	47.91
Hydrogène.....	"	"	"	"	"	2.08

Dans l'action de l'acétylène sur le sodammonium il se produit

donc le même composé C^2HNa que M. Berthelot a obtenu par substitution et que nous avons pu préparer par l'action de l'acétylène gazeux ou liquide à froid sur le métal alcalin.

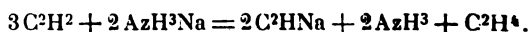
Mais pour se rendre compte de la réaction, il est indispensable d'analyser les gaz produits.

Le mélange de gaz dégagé pendant toute la durée de la réaction est traité sur la cuve à mercure par l'eau, pour enlever l'ammoniac. On élimine ensuite l'acétylène par des additions successives de chlorure cuivreux ammoniacal jusqu'à ce qu'une petite quantité de ce réactif ne fournisse plus de coloration rouge au contact du gaz restant. Ce dernier est incolore, peu odorant et brûle avec une flamme non fuligineuse. Le brome l'absorbe complètement. L'acide sulfurique bouilli l'absorbe lentement (absorption totale de 12 cc. en 8 jours), les réactions nous font prévoir l'existence de gaz éthylène.

L'analyse endiométrique nous a donné les résultats suivants : V primitifs, $2^{\text{cc}},6$; $V + O$, $8^{\text{cc}},8$. Après étincelle, $6^{\text{cc}},1$; contraction, $5^{\text{cc}},3$. Après potasse, $1^{\text{cc}},0$; CO^2 formé, $5^{\text{cc}},1$.

Le gaz que nous avons recueilli est donc de l'éthylène pur qui se forme en même temps que l'acétylène sodé C^2HNa .

Dès lors, la réaction précédente doit s'écrire :



Cette transformation de l'acétylène en éthylène est un nouvel exemple de l'hydrogénation de l'acétylène, et comme cette expérience est faite à basse température, elle est exempte de toute complication due à la polymérisation de l'acétylène ou à d'autres hydrogénations complexes.

M. Berthelot a démontré que quand le sodium est légèrement chauffé dans une atmosphère d'acétylène, il donne de l'hydrogène et une petite quantité de polymères acétyléniques. Nous avons établi que le sodium à froid sur le gaz acétylène fournissait aussi un dégagement d'hydrogène. Cette réaction du sodammonium sur l'acétylène, dans laquelle le sodium se comporte tout différemment de ce qu'il a donné à l'état de liberté, paraît établir que les métaux ammoniums sont de véritables combinaisons.

Nous ajouterons maintenant que, si l'on dissocie le composé C^2HNa par l'action du vide et par une élévation de température, on obtient d'une façon lente et continue un dégagement de gaz acétylène pur, et le produit qui reste après la décomposition totale est le carbure de sodium C^2Na^2 . De telle sorte qu'il nous semble que la formule C^2HNa peut être doublée et devenir $C^2Na^2C^2H^2$.

Dans ce cas, la formule de réaction indiquée précédemment serait :



A l'appui de cette opinion, nous citerons l'expérience suivante : le composé $\text{C}^2\text{Na}^2.\text{C}^2\text{H}^2$ est insoluble dans la benzine. Si l'on additionne ce mélange de quelques cristaux d'iode, ce dernier corps se dissout et la décoloration du liquide se produit en quelques instants. On ajoute alors de nouvelles quantités d'iode jusqu'à ce que l'on obtienne une coloration persistante. Le résidu insoluble, lavé à la benzine, était formé de carbure de sodium C^2Na^2 et ne contenait pas d'iodure de sodium NaI . Par évaporation, la solution benzénique d'iode abandonnait des cristaux d'iodure de carbone. A froid, l'iode a donc éliminé d'abord l'acétylène C^2H^2 en laissant un résidu de carbure C^2Na^2 . La chaleur de formation de l'iodure de sodium est telle qu'il nous paraît difficile d'admettre l'intervention de l'iode sur le groupe C^2NaH sans formation d'iodure.

L'acétylure acétylénique de sodium $\text{C}^2\text{Na}^2.\text{C}^2\text{H}^2$, se présente au microscope sous forme de cristaux lamellaires d'apparence rhomboédrique. Il est très déliquescent et se décompose de suite au contact de l'eau. Insoluble dans l'éther, il n'est pas attaqué par ce liquide à sa température d'ébullition.

Avec l'alcool absolu, la décomposition est rapide, il se dégage de l'acétylène et il reste un liquide limpide renfermant de l'éthylate de sodium. Il tombe dans la benzine de densité 0,899 sans l'attaquer. Il prend feu dans le chlore et le brome à la température ordinaire. L'acide azotique monohydraté l'oxyde avec flamme.

Ainsi que nous le faisons remarquer plus haut, le composé $\text{C}^2\text{Na}^2.\text{C}^2\text{H}^2$ est soluble dans la solution ammoniacale d'acétylène et y cristallise avec facilité. Le fait d'obtenir une combinaison soluble d'un carbure dans le gaz ammoniac liquéfié nous semble intéressant; il nous permettra évidemment d'aborder l'étude d'un certain nombre de doubles décompositions dans l'ammoniac liquéfié.

Action de l'acétylène sur le potassammonium. — Les réactions obtenues avec le potassammonium sur l'acétylène sont semblables aux précédentes.

Nous avons préparé l'acétylure acétylénique de potassium de formule $\text{C}^2\text{K}^2.\text{C}^2\text{H}^2$ très bien cristallisé en lamelles rhomboédriques brillantes, d'aspect soyeux, ayant l'apparence de l'acide borique (1).

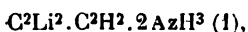
(1) 0^{er}, 4125 de potassium a donné, après fixation d'acétylène et dégagement de gaz, 0^{er}, 635; théoriquement on aurait dû obtenir 0^{er}, 676. A l'analyse nous avons trouvé : C, 37.10 et 36.98; K, 61.18 et 61.03 — théorie pour $\text{C}^2\text{K}^2.\text{C}^2\text{H}^2$: C, 37.50; K, 60.93.

Après absorption de l'ammoniac et de l'acétylène en excès, le gaz recueilli était de l'éthylène pur.

Ces cristaux, projetés dans le gaz chlore, s'enflamment à froid avec grand dégagement de lumière, dépôt de charbon et formation d'acide chlorhydrique. Dans une atmosphère d'acide carbonique il n'y a pas de réaction à froid, mais aussitôt que l'on chauffe légèrement, il se produit une combustion très vive. Le gaz acide sulfureux réagit à froid sur ce composé avec incandescence.

Action de l'acétylène sur le lithium ammonium. — Avec le lithium la réaction est la même que précédemment, cependant la combinaison de carbure de lithium et d'acétylène étant moins soluble dans l'ammoniac liquifié, le dépôt cristallin est plus abondant et le liquide produit est moins limpide.

Enfin, dans le cas du lithium, une nouvelle réaction intervient. L'acétylure acétylénique de lithium $C^2Li^2.C^2H^2$ fixe de l'ammoniac en donnant un composé très bien cristallisé de formule



en cristaux rhomboédriques transparents. A la loupe ces cristaux ont l'aspect du spath d'Islande. Ce composé est beaucoup plus altérable que les composés du sodium ou du potassium, au contact de l'eau, il devient incandescent.

Projeté dans le chlore, à la température ordinaire, chaque parcelle devient incandescente, s'entoure d'une flamme et laisse un résidu noir en produisant des fumées abondantes de chlorhydrate d'ammoniaque. Cet acétylure acétylénique ammoniacal prend feu dans le gaz acide carbonique et le gaz acide sulfureux.

Il est facilement dissociable à la température ordinaire, à l'air ou dans un courant d'hydrogène et il laisse comme résidu le carbure de lithium C^2Li^2 sous forme d'une poudre blanche très divisée décomposable par l'eau avec incandescence.

Action de l'acétylène sur le calcium ammonium. — Nous obtenons dans le cas du calcium de beaux cristaux prismatiques transparents, ayant l'apparence du chlorhydrate d'ammoniaque, qui se dissocient avec facilité à la température ordinaire en dégagant de l'acétylène et de l'ammoniac dans la proportion de 1 volume d'acétylène et de 4 volumes d'ammoniac.

(1) Poids de Li mis en expérience, 0^g.1475; poids du composé recueilli, 1^g.026; théoriquement pour $C^2Li^2.C^2H^2.2AzH^3$, on aurait dû obtenir 1^g.0325. Dosage du carbone à l'état d'acétylène : C, 48.18 et 48.67; théorie, 48.97.

Ce nouveau composé répond à la formule $C^2Ca.C^2H^2.4AzH^3$ (1). C'est donc ou bien une combinaison de carbure de calcium et d'acétylène ou un nouveau carbure de calcium ammoniacal $C^2H^2Ca.4AzH^3$. La facile dissociation de ce composé nous fait adopter la première formule.

L'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium, comme celui de lithium, se forme avec dégagement de gaz éthyène.

De même que le dérivé du lithium, projeté dans l'eau, il devient incandescent et chaque parcelle s'entoure d'une flamme. A la température de $+150^\circ$ sa décomposition est complète, et il laisse un carbure de calcium qui a été analysé de formule C^2Ca , très pulvérulent, qui se décompose au contact de l'eau privée d'air avec incandescence.

L'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium est décomposé à la température ordinaire par le chlore, l'acide carbonique et l'acide sulfureux.

Dans les trois cas la réaction se produit avec incandescence.

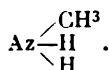
Conclusions. — Par l'action des métaux ammoniums sur l'acétylène, nous avons obtenu les acétylures acétyléniques suivants :



Dans ces réactions des métaux ammoniums sur le gaz acétylène il se produit une hydrogénation de ce dernier et l'on recueille de l'éthylène. Enfin ces combinaisons acétyléniques des carbures sont solubles dans l'ammoniac, et cette propriété nous permettra d'obtenir à basse température des réactions nouvelles, par exemple avec les chlorures et iodures métalliques solubles dans le même gaz.

**N° 195. — Préparation et propriétés
d'un ammonium organique : le lithium monométhylammonium ;
par M. Henri MOISSAN.**

Après avoir préparé le lithium ammonium et le calcium ammonium par l'action de l'ammoniac liquéfié sur ces métaux, nous avons voulu étendre la question et rechercher ce que donneraient les ammoniaques composées. Pour cela nous nous sommes adressés à la plus simple de ces ammoniaques : à la méthylamine



(1) Nous donnerons le détail de toutes ces analyses dans le mémoire qui paraîtra aux *Annales de Chimie et de Physique*.

Cette ammoniacque composée qui est gazeuse à la température ordinaire a été liquéfiée dans des tubes scellés au contact des métaux suivants : potassium, sodium, lithium et calcium. Les trois premiers métaux étaient sous la forme de fils parfaitement décapés, et le dernier en cristaux brillants.

Aux températures comprises entre $+20^{\circ}$ et -50° le potassium, le sodium et le calcium n'ont pas donné de combinaison immédiate à la condition que la méthylamine soit pure et exempte d'ammoniac. Au contraire, le lithium nous a fourni de suite vers le point de liquéfaction de la monométhylamine, une solution bleue qui se produisait avec dégagement de chaleur.

Dans les tubes scellés contenant les autres métaux, il ne s'est produit après plusieurs semaines aucune coloration, aucun dépôt et le métal a conservé tout son brillant.

Préparation du lithium méthylammonium. — La monométhylamine employée dans ces expériences a été préparée par le procédé de M. Brochet (1). On a fait réagir l'aldéhyde formique sur le chlorhydrate d'ammoniaque. Le chlorhydrate de méthylamine a été séparé ensuite de l'excès de chlorhydrate d'ammoniaque par des cristallisations successives dans l'alcool anhydre.

Notre appareil producteur de méthylamine comprenait un ballon de 200 cc. environ, fermé par un bouchon en caoutchouc qui livrait passage à un tube à brôme et à un tube à dégagement. Ce dernier était en communication avec un laveur à lessive de soude de petites dimensions.

La méthylamine gazeuse se séchait ensuite dans deux tubes en U, fermés par des robinets de verre rodés et dont le premier contenait de la potasse refondue au creuset d'argent, et le second du fil de sodium bien brillant, légèrement tassé. Les différentes parties de cet appareil sont reliées entre elles par du caoutchouc noir totalement exempt de soufre. La méthylamine liquide comme l'ammoniac liquéfié, dissout, en effet, le soufre avec la plus grande facilité. La solubilité de ce métalloïde dans la monométhylamine est tellement grande que le caoutchouc vulcanisé est immédiatement attaqué par cette ammoniacque organique.

A la suite de cet appareil nous avons disposé le tube en U, à robinets de verre rodés, qui nous a servi dans nos expériences précédentes pour préparer les métaux ammoniums. Dans ce tube on plaçait le lithium sous forme de fils brillants. L'une des deux tubulures recevait le courant de méthylamine et l'autre était en

(1) BROCHET, *Bull. Soc. chim.*, 1895.

communication avec un tube vertical refroidi à 20° et destiné à condenser l'excès de méthylamine gazeuse. Ce dernier tube conduisait les gaz qui pouvaient se produire sur une cuve à mercure, au moyen d'un tube abducteur d'au moins 0^m,80 de hauteur. L'appareil renfermant le lithium pouvait être refroidi au moyen d'un mélange d'acide carbonique solide et d'acétone.

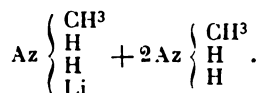
Le tube contenant le lithium est d'abord taré, puis pesé avec le métal. On fait ensuite traverser tout l'appareil par un courant de méthylamine gazeuse. Pour cela on laisse écouler du tube à brome une dizaine de centimètres cubes d'une solution très concentrée de soude caustique. Puis on chauffe légèrement. En réglant la flamme, on obtient un courant très régulier de méthylamine gazeuse.

Après un certain temps, on recueille le gaz sur la cuve à mercure et l'on s'assure, en traitant par l'eau bouillie, que l'appareil est entièrement privé d'air.

Pour reconnaître si la méthylamine était pure, on la condensait au moyen d'un mélange réfrigérant dans un tube qui contenait du potassium ou du calcium. Lorsque la méthylamine bien sèche ne renferme pas d'ammoniaque, il ne se produit aucune coloration. Dans le cas contraire, il se fait une solution bleue de métal ammonium.

Le tube à lithium est ensuite refroidi à 20°, la méthylamine se condense et vient mouiller le métal. On voit aussitôt des stries bleues abondantes se produire en même temps que la température s'élève. En peu d'instants le métal a complètement disparu et il reste un liquide bleu, de couleur très foncée, n'ayant pas de reflets mordorés et d'un aspect notablement différent de la solution dans l'ammoniac, du lithium ammonium. Lorsque la dissolution du métal est complète, on laisse se condenser un nouvel excès de méthylamine, puis on arrête le courant gazeux. Le tube bleu est alors sorti du mélange réfrigérant, on le laisse reprendre la température du laboratoire, puis on le porte dans un bain d'eau à température constante.

Le produit est encore liquide, très épais, d'un bleu foncé presque noir, sa composition est très voisine de la formule



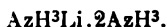
ce qui correspond à (AzH³CH³)³Li.

Cette composition est donnée par les synthèses suivantes :

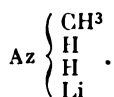
	Li.	Théorie pour $(\text{AzH}^2\text{CH}^3)_2\text{Li}$.
+ 17°.....	6.18 %	7.00 %
+ 14°.....	6.90	"
+ 11°.....	8.66	"

Ce produit doit être considéré comme une solution de lithium méthylammonium dans la méthylamine.

Nous ferons remarquer que nous avons obtenu pour le lithium ammonium en présence de l'ammoniac une solution comparable répondant à la formule



Si l'on continue à éliminer l'excès de monoéthylamine, soit en faisant le vide dans l'appareil soit en élevant la température du tube qui contient le liquide bleu on voit bientôt apparaître des cristaux brillants de lithium métallique. Dans cette réaction il ne se dégage aucun gaz. Cette préparation est facile, mais nous devons faire remarquer cependant que le lithium méthylammonium est plus attaqué par l'oxygène et l'humidité que le lithium ammonium. En laissant ce composé se dissocier soit dans le vide à la température ordinaire, soit en chauffant, jusqu'à apparition d'une petite quantité de métal persistant, on arrive facilement à obtenir un corps solide d'un bleu foncé répondant à la formule



C'est un ammonium organique correspondant au lithium ammonium



Les expériences synthétiques suivantes en établissent la formule. Lithium, 18.05, 18.76, 18.32 et 18.02; théorie pour $\text{AzH}^2.\text{CH}^3.\text{Li}$, 18.42.

Les dosages de méthylamine nous ont fourni les résultats suivants : AzH^2CH^3 , 82.10 et 82.45; théorie, 81.58. Ce composé est solide à la température ordinaire; cristallisé, il forme le long du tube des arborescences qui tendent toujours à grimper. Il possède comme le lithium ammonium un aspect mordoré mais de

couleur moins vive. Il est stable à la température ordinaire; sa tension de dissociation est inférieure à la pression atmosphérique. Dans le vide ou par une élévation de température, si l'expérience est assez rapide, il se dissocie en méthylamine et en lithium brillant et très bien cristallisé.

Un mélange de méthylamine et d'éther anhydre donne avec le lithium méthylammonium une solution bleue parfaitement stable à la température ordinaire. Si on ajoute à cette solution un excès d'éther, la couleur bleue disparaît et il se forme un précipité gris décomposable par l'eau.

Au contact de la benzine ou de l'essence de térébenthine, cet ammonium organique est détruit rapidement. Il réagit avec violence sur le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et l'iodeure d'éthyle. Enfin il fixe avec rapidité l'oxygène et l'azote même à froid, tandis qu'il n'a pas d'action sur l'hydrogène à la température du laboratoire. En présence de l'eau froide, il est immédiatement décomposé en méthylamine et lithine hydratée.



En résumé il existe un ammonium organique de lithium correspondant au lithium ammonium. Nous poursuivons l'étude de l'action du lithium sur les autres ammoniacs composées.

**N° 196. — Sur la couleur du carbure de calcium ;
par M. Henri MOISSAN.**

Nous avons établi, dans nos recherches précédentes, que les carbures de potassium C^2K^2 et de lithium C^2Li^2 pouvaient se préparer en lamelles cristallines transparentes et incolores. Nous avons obtenu le carbure d'aluminium C^3Al^4 en lamelles jaunes, transparentes, parfaitement cristallisées. Au contraire, lorsque nous avons préparé, le premier, au four électrique, les carbures de calcium, de strontium et de baryum, nous avons décrit ces nouveaux composés cristallisés comme des corps ne possédant qu'une légère transparence en lames très minces et présentant une surface mordorée caractéristique."

Cet aspect mordoré et la coloration des cristaux ne sont dus qu'à une impureté. Lorsque le carbure de calcium ne contient pas de trace de fer il est transparent comme le carbure de lithium ou le chlorure de sodium.

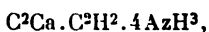
Nous citerons comme exemples les expériences suivantes :

1° Lorsqu'on chauffe au rouge sombre (1) le calcium métallique dans une brasque de carbone amorphe pur, provenant de la décomposition brusque de l'acétylène, on obtient un carbure de calcium blanc décomposable par l'eau froide avec formation de chaux hydratée et dégagement d'acétylène. Ce carbure examiné au microscope, est formé d'un amas de cristaux transparents.

2° Lorsqu'on chauffe dans une brasque de carbone amorphe pur l'hydrure de calcium CaH^2 dont nous avons indiqué la préparation par union directe de l'hydrogène et du calcium, on obtient un carbure de calcium C^2Ca blanc qui, en lamelles minces, est entièrement transparent.

3° Le résultat est identique lorsqu'on répète l'expérience précédente avec l'azoture de calcium cristallisé Az^2Ca^3 .

4° L'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium



que nous avons obtenu à -60° par l'action de l'acétylène sur le calcium ammonium laisse par sa décomposition totale, un carbure de calcium C^2Ca , d'une grande blancheur, qui, au microscope, est transparent.

Enfin nous décrirons l'expérience suivante : nous avons pris ce carbure de calcium blanc, nous l'avons mélangé d'une petite quantité d'oxyde de fer, puis le tout a été fondu au four électrique dans un creuset de graphite pur. Après refroidissement nous avons obtenu un carbure de calcium mordoré et semblable comme aspect au carbure préparé dans l'industrie.

Le carbure de calcium absolument pur est donc transparent; lorsqu'il est marron et d'apparence mordorée, cet aspect doit être attribué à la présence du fer. Une trace de ce métal suffit pour produire la coloration.

N° 197. — Préparation et propriété du phosphure de calcium cristallisé; par M. Henri MOISSAN.

On sait qu'en faisant réagir la vapeur de phosphore sur la chaux portée au rouge, Paul Thenard a obtenu un produit amorphe de

(1) Cette synthèse de carbure de calcium se fait à basse température; on peut la réaliser en chauffant le mélange de charbon et de calcium dans un creuset de porcelaine au moyen de la flamme d'une lampe à alcool. Nous devons ajouter que la chaleur dégagée par l'union du carbone et du calcium est assez grande pour amener la fusion du carbure de calcium, fusion qui n'a pu être obtenue jusqu'ici qu'au moyen du four électrique.

couleur rouge cinabre dont la composition répondait à la formule brute P^2CaO (1). Ce nouveau corps, qu'il a appelé phosphure de chaux, se décomposait en présence de l'eau, et cette réaction lui a permis d'établir l'existence et les propriétés des différents hydrures de phosphore. Antérieurement, Dulong avait indiqué une méthode générale de préparation des phosphures par l'action de la vapeur de phosphore sur le métal. Ces expériences avaient été reprises par Vigier.

Ce dernier procédé n'était applicable à la préparation du phosphure de calcium qu'à la condition d'avoir du métal pur, ce qui n'avait pas été réalisé avant nos recherches.

Préparation du phosphure de calcium cristallisé au four électrique. — Le phosphure de calcium peut se préparer au four électrique par réduction du phosphate tricalcique au moyen du charbon. Seulement, cette préparation exige quelques précautions, à cause de la décomposition relativement facile du phosphure de calcium à la haute température du four électrique.

Nous avons préparé tout d'abord du phosphate tricalcique pur par précipitation. Ce composé après dessiccation a été calciné au four Perrot, puis réduit en poudre fine, enfin mélangé de charbon dans la proportion suivante :

Phosphate tricalcique	310
Noir de fumée.....	96

Cette poudre a été additionnée d'une petite quantité d'essence de térébenthine de façon à l'agglomérer par compression sous forme de petits cylindres. Ces derniers sont ensuite calcinés au four Perrot, au milieu d'une brâsque de noir de fumée.

Le mélange intime de phosphate de calcium et de charbon est enfin placé dans le creuset du four électrique et soumis pendant 4 minutes à l'action d'un arc de 590 ampères sous 45 volts.

Après refroidissement, on retire du creuset une masse fondue qui ne doit pas être adhérente aux parois, ce qui n'a lieu que lorsque la chauffe n'a pas été trop prolongée. Dans ce dernier cas, la masse de phosphure de calcium sera souillée, sur le pourtour, d'une petite quantité de carbure de calcium. Au contraire, si la chauffe a été insuffisante, le phosphure est mélangé de phosphate fondu non réduit, au milieu duquel on distingue nettement des cristaux rouges de phosphure.

(1) P. THENARD, Sur les combinaisons du phosphore avec l'hydrogène (*Ann. Chim. Phys.*, 1895, t. 14, p. 12).

Pendant cette préparation au four électrique, il ne se dégage qu'une très petite quantité de vapeurs de phosphore. Mais si l'on continue de chauffer, lorsque la réduction est complète, le phosphure de calcium formé est décomposé à son tour, le phosphore distille en abondance et sa vapeur brûle à la sortie du four. Finalement, le calcium s'unit au carbone et il ne reste que du carbure de calcium ne renfermant qu'une très petite quantité de phosphore.

Ainsi que nous le faisons remarquer plus haut, lorsque l'on veut avoir du phosphure de calcium pur par ce procédé, il est important de ne pas chauffer trop longtemps.

On peut encore obtenir ce phosphure de calcium fondu, en chauffant au four électrique, dans un creuset de charbon, le phosphure de chaux de P. Thenard préparé par l'action d'un grand excès de vapeurs de phosphore sur la chaux maintenue au rouge. Avec un arc de 800 ampères sous 50 volts, la fusion se fait en 7 ou 8 minutes. Il reste une masse bien fondue, rouge foncée, souillée de carbure de calcium.

Préparation du phosphure de calcium amorphe par union directe du phosphore et du calcium. — Pour réaliser cette synthèse, on prend un tube de verre de Bohême fermé à l'une de ses extrémités et au fond duquel a été disposé une notable quantité de phosphore rouge bien sec. Une nacelle de porcelaine placée dans la partie inférieure du tube renferme le calcium sous forme de petits cristaux. Le vide s'est fait dans cet appareil, puis l'on chauffe, vers le rouge sombre, le calcium sur lequel on fait arriver lentement la vapeur de phosphore. Une incandescence se produit et bientôt le métal est entièrement transformé en phosphure.

Ce dernier composé répond à la même formule que le phosphure obtenu au four électrique, ainsi que nous l'établirons plus loin.

Propriétés. — Le phosphure de calcium, préparé au four électrique, ou par union directe des deux corps simples, possède la même coloration lorsqu'on l'examine au microscope en poudre fine. Il se présente en fragments d'un rouge brun dont la couleur est voisine de celle de l'azoture de calcium. Lorsqu'il a été préparé au four électrique, il possède une cassure cristalline, et de plus, lorsque la réduction n'a pas été complète, on rencontre des cristaux nettement formés, de couleur rouge foncé, au milieu du phosphate fondu.

Le phosphure de calcium est difficilement fusible; nous ne l'avons fondu qu'au moyen du four électrique. Dans la combinaison du phosphore avec le calcium, combinaison qui se produit toujours avec incandescence, on n'obtient jamais qu'une masse amorphe.

A la température de ramollissement du verre de Bohême, le phosphore de calcium se dissocie lentement dans le vide. Le départ d'une petite quantité de vapeurs de phosphore est très net. La tension de dissociation n'atteint que quelques millimètres. Sa densité à $+15^{\circ}$ est de 2,51.

A 900° le phosphore de calcium n'est pas sensiblement altéré sous une atmosphère d'hydrogène.

Le chlore ne réagit point à froid sur le phosphore de calcium, mais il suffit de chauffer légèrement à une température voisine de 100° pour déterminer le commencement de la réaction qui se poursuit ensuite avec une vive incandescence. Il se forme du chlorure de calcium et des vapeurs de chlorure de phosphore. L'action du brome est, en tous points, comparable à l'action du chlore et la vapeur d'iode attaque ce phosphore vers le rouge sombre.

La combustion du phosphore de calcium dans l'oxygène se produit vers 300° avec une vive incandescence. Il se forme de la chaux et de l'anhydride phosphorique. Le soufre réagit de même vers 300° . La décomposition du phosphore se fait encore avec un grand dégagement de chaleur, production d'un sublimé jaune et formation de sulfure de calcium.

L'action de l'azote sur le phosphore de calcium nous a semblé particulièrement intéressante. En effet, si l'azote pouvait chasser le phosphore de cette combinaison on passerait avec facilité du phosphore à l'azoture de calcium.

Nous avons démontré précédemment que l'azoture de calcium se décomposait facilement au contact de l'eau en donnant de l'ammoniaque, réaction susceptible d'applications industrielles. Mais la chaleur de formation du phosphore de calcium paraît plus élevée que celle de l'azoture, car tous nos essais, jusqu'à la température de 900° , ont été infructueux. Le phosphore de calcium chauffé, dans une atmosphère d'azote à 900° , n'a pas varié de poids et n'a pas donné ensuite une quantité notable d'ammoniaque par sa décomposition par l'eau.

A 1200° , l'azote se fixe partiellement sur le calcium, avec départ d'une petite quantité de phosphore, mais la réaction est loin d'être complète et le résidu en présence de l'eau fournit un mélange d'ammoniaque et d'hydrogène phosphoré, ce dernier en grand excès. On se trouve ici en présence d'une dissociation du phosphore de calcium.

Chauffé dans la vapeur d'arsenic, à la température de fusion du verre, le phosphore de calcium n'a pas été attaqué.

Le bore et le carbone sont sans action à la température de 700° .

Dans le four électrique, il n'en est plus de même et le carbone chasse le phosphore du phosphure de calcium pour produire du carbure de calcium fondu.

Les hydracides gazeux réagissent avec énergie sur le phosphure de calcium. Le gaz acide chlorhydrique l'attaque avec incandescence au rouge.

Vers 700°, l'hydrogène sulfuré ne produit pas d'attaque sensible. Il en est de même du gaz ammoniac. La réaction de l'eau sur ce corps est très importante. Au contact de l'eau froide, le phosphure de calcium est de suite décomposé avec formation d'hydrate de chaux et de gaz hydrogène phosphoré. Si le phosphure de calcium est en fragments cristallins, l'hydrate de chaux qui se produit ralentit la réaction. Au contraire, si le phosphure est en poudre, la réaction est violente.

Lorsque le phosphure a été suffisamment chauffé au four électrique, l'hydrogène phosphoré qui se produit dans la décomposition par l'eau n'est pas spontanément inflammable au contact de l'air. Ce nouveau phosphure se différencie donc bien du produit de P. Thenard. Cependant la réaction de décomposition est encore complexe et l'on n'obtient pas tout le phosphore du phosphure en hydrogène phosphoré PH_3 . Quelques échantillons moins chauffés nous ont donné avec l'eau un hydrogène phosphoré souillé d'hydrogène libre. Au contraire lorsque le phosphure avait été porté à une température très élevée, il ne se produisait plus d'hydrogène, mais on recueillait un peu de gaz acétylène. Nous donnerons tous les chiffres de ces analyses dans le mémoire que nous publierons aux *Annales de Chimie et de Physique*.

Les acides n'attaqueront ce phosphure que d'après la quantité d'eau qu'ils peuvent contenir. Ainsi, avec l'acide nitrique monohydraté, l'attaque est presque nulle à froid; à chaud, elle est très lente. Avec l'acide nitrique ordinaire, l'oxydation est rapide à froid; il se produit des vapeurs nitreuses et un gaz spontanément inflammable.

De même, l'acide sulfurique fumant n'attaque pas le phosphure à froid, tandis que la décomposition est violente avec l'acide sulfurique étendu.

L'alcool absolu, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine ne réagissent pas à la température ordinaire.

Au contraire, les oxydants l'attaquent avec violence, le chlorate et le bichromate de potassium en fusion l'oxydent avec incandescence. Si l'on chauffe légèrement un mélange de permanganate

de potassium et de phosphure de calcium en poudre, la réaction est violente, elle se produit avec incandescence et explosion.

Les gaz protoxyde et bioxyde d'azote l'oxydent de même à chaud avec une vive incandescence. Il se fait de la chaux et une très petite quantité d'azoture.

Analyse du phosphure de calcium. — Le phosphure de calcium a été décomposé par oxydation directe au moyen de l'acide nitrique fumant. Le métal a été précipité à l'état de sulfate de calcium en milieu alcoolique, et l'acide phosphorique dosé ensuite sous forme de phosphate ammoniaco-magnésium. Nous avons trouvé ainsi les chiffres suivants : Ca, 65.82, 65.71, 65.38 et 65.40; P, 33.79, 33.92 et 33.85 — théorie pour P^2Ca^3 : C, 65.93; P, 34.06.

Nous devons rapprocher de ces chiffres les nombres fournis par la synthèse. L'expérience a été disposée ainsi que nous l'avons indiqué précédemment; la nacelle a été pesée vide, puis remplie de calcium, et enfin renfermant le phosphure de calcium formé : Ca, 66.31 et 66.12; P, 33.53 et 33.41.

Conclusions. — En résumé, la réduction du phosphate tricalcique par le charbon fournit dans certaines conditions un phosphure de calcium cristallisé, de couleur rouge foncé, répondant à la formule P^2Ca^3 . La réaction la plus curieuse de ce nouveau composé est sa facile décomposition par l'eau froide avec formation d'hydrate de chaux et d'hydrogène phosphoré.

Il est assez curieux de faire remarquer à ce sujet qu'un grand nombre de composés binaires de calcium présentent cette curieuse propriété de décomposer l'eau froide en fournissant un oxyde hydraté et en donnant une combinaison gazeuse de l'hydrogène uni à l'autre élément du composé binaire.

L'hydrure de calcium décompose l'eau froide avec dégagement d'hydrogène. Le carbure de calcium décompose l'eau froide avec dégagement d'acétylène. L'azoture de calcium donne la même réaction avec production d'ammoniaque. Nous voyons aujourd'hui que le phosphure de calcium peut aussi donner l'hydrogène phosphoré. Enfin, M. Lebeau vient d'indiquer récemment que les arséniures et antimoniures de calcium cristallisés se conduisent de même en fournissant les hydrures correspondants ou les produits de leur décomposition, si ces hydrures sont instables à la température de l'expérience. La généralité de cette réaction nous paraît intéressante.

Nous ferons remarquer enfin que la plupart de ces nouveaux composés ont été préparés au moyen du four électrique.

N° 198. — Sur la chaleur de formation de la chaux anhydre à partir des éléments; par M. Henri MOISSAN.

La chaleur de formation de la chaux anhydre à partir des éléments, calcium et oxygène, a été déterminée par M. Thomson (1), qui l'évalue à $+131^{\text{cal}},5$. Mais les résultats indiqués par ce savant présentent quelques incertitudes, en raison des impuretés que contenait son calcium et aussi à cause de la méthode employée.

Ces expériences ont été faites avec du calcium, renfermant du fer, attaqué dans le calorimètre par une solution d'acide chlorhydrique, et le poids du calcium a été déduit du volume d'hydrogène dégagé. Enfin, on a opéré en présence de pétrole, ce qui complique nécessairement l'expérience.

Nous avons pensé qu'il était indispensable de reprendre cette détermination avec le métal pur, que nous avons préparé par solubilité dans le sodium. Nous avons employé pour ces recherches le calorimètre et les méthodes de M. Berthelot.

Lorsque le calcium obtenu en petits cristaux est projeté à la surface de l'eau, il décompose cette dernière avec rapidité, et, si la quantité d'eau n'est pas très grande ou si le calcium est en poussière fine, il peut se produire des phénomènes d'incandescence. De plus, chaque parcelle de calcium s'entoure d'une gaine d'hydrogène et vient nager à la surface du liquide. Il est donc impossible, dans ces conditions, de faire aucune détermination thermochimique. Au contraire, si le métal est fondu ou aggloméré par une forte pression, la décomposition au contact de l'eau sera beaucoup plus lente, à cause de la chaux hydratée qui ne tarde pas à entourer le métal et qui ralentit la réaction.

Un cylindre de calcium pesant 1 gr. environ exige, parfois, plus d'une heure pour se transformer au contact de l'eau en chaux hydratée, et l'expérience est alors beaucoup trop longue pour se prêter à une mesure calorimétrique.

Pour éviter ces inconvénients, nous avons cherché à obtenir des cylindres peu agglomérés, c'est-à-dire encore poreux, dont la transformation en présence de l'eau se produisait en 3 ou 4 minutes.

Mais, dans ces nouveaux essais, dès que la hauteur du cylindre devient supérieure au tiers de son diamètre, la compression n'est plus uniforme, et, pendant l'attaque de l'eau, le métal se désagrège; il se dégage des parcelles qui viennent encore nager à la

(1) THOMSON, *Thermochemische Untersuchungen*, t. 3, p.

surface du liquide. Enfin, la préparation de ce cylindre nécessite toujours une manipulation plus ou moins longue du calcium en présence de l'air, qui peut entraîner une oxydation superficielle avec formation d'une petite quantité d'hydrate de chaux.

Nous avons adopté définitivement le mode opératoire suivant :

Le calcium pur, en petits cristaux, est introduit dans un tube cylindrique de platine de 0^m,04 de longueur et de 0^m,01 de diamètre, formé de deux dés entrant à frottement dur l'un dans l'autre. Ce tube porte un grand nombre de petites ouvertures d'environ 1/4 de millimètre de diamètre. Lorsque l'on projette ensuite ce cylindre de platine dans l'eau, une très petite quantité de liquide pénètre dans l'intérieur, et le dégagement d'hydrogène qui se produit arrête aussitôt toute nouvelle arrivée d'eau. Dès lors, la décomposition ne devient jamais tumultueuse et l'on peut régler la réaction avec facilité. — Dans des expériences préliminaires, nous avons remarqué que 1 gr. de calcium pouvait s'attaquer en 3 ou 4 minutes. Après ce temps, il ne reste plus trace de métal inoxydé au milieu du tube de platine. A la fin de l'expérience, l'eau est devenue laiteuse et contient en suspension de l'hydrate de chaux, ce qui indique une saturation complète de cette base.

Pour bien mettre le calcium en équilibre de température avec l'eau du calorimètre, le tube de platine était introduit dans un tube de verre très mince, de volume un peu plus grand, scellé à la lampe et maintenu pendant toute une nuit au fond même du calorimètre rempli d'eau. Le lendemain matin, le tube de verre était brisé au moment de faire l'expérience et on lisait les variations de température.

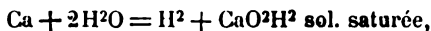
Le poids du calcium, mis en expérience, était déterminé de deux façons différentes :

1° Par pesée en nature ;

2° Par dosage à l'état de chaux lorsque l'expérience était terminée. Ces deux déterminations ont donné des résultats très voisins.

Ajoutons que toute la manipulation du calcium pour le remplissage du tube était faite au fond d'une conserve de verre remplie de gaz carbonique sec.

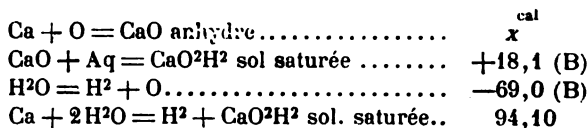
Nous avons obtenu ainsi pour la réaction



dans deux expériences successives, 94^{cal},74 et 93^{cal},44; ce qui donne pour moyenne 94^{cal},10.

Il est facile d'en déduire la chaleur de formation de la chaux à

partir de ses éléments par la considération des deux cycles suivants, où la chaleur dégagée est la même :

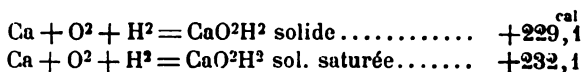


d'où :

$$x + 18,1 - 69 = 94^{\text{cal}}, 10,$$

$$x = 145^{\text{cal}}, 0,$$

nombre sensiblement plus élevé que celui de Thomson. De ce nombre on déduit immédiatement ceux relatifs à l'hydrate de calcium :



Nous ferons remarquer que d'après ces expériences la chaleur de formation de la chaux est supérieure à celle des oxydes de potassium (+98,2) et de sodium (+100,9) ce qui établit que le calcium doit déplacer le sodium et le potassium de leurs oxydes, ce qui se produit, en effet, ainsi que nous l'avons démontré précédemment à propos des propriétés chimiques du calcium (1).

Si nous envisageons les chaleurs de formation des différents oxydes (Berthelot, *Thermochimie*, t. 1, p. 710), nous voyons que la lithine Li^2O dégage, pour se produire en partant des éléments, +141^{cal},2. Bien que ce chiffre soit très voisin de celui de la chaux anhydre, 145 cal., il lui est inférieur. Nous avons pensé alors qu'il serait curieux de chercher à déplacer le lithium de la lithine par le calcium métallique. Nous n'oublions pas cependant que nous ne devons, qu'avec une certaine réserve, appliquer les résultats obtenus à la température ordinaire à des réactions par voie sèche produites par le rouge sombre.

L'expérience a été faite de la façon suivante : dans un tube de verre difficilement fusible, on place un mélange de lithine anhydre et de cristaux de calcium. On fait le vide avec la pompe de Sprengel, puis l'on chauffe le mélange. La réaction se produit au rouge sombre sans incandescence, et l'on voit un anneau brillant de lithium se condenser dans la partie froide du tube de verre. Ainsi que la théorie le prévoyait, le calcium déplace donc le lithium de son oxyde anhydre.

(1) H. MOISSAN, Propriétés du calcium *C. R.*, t. 127, p. 534).

Si nous considérons les chaleurs de formation d'autres oxydes, nous remarquons que $\text{Mg} + \text{O} = + 143^{\text{cal}}, 4$. Il semblerait donc encore ici que le calcium dût déplacer le magnésium. Or, il n'en est rien; nous avons chauffé un mélange de chaux anhydre et de magnésium en poudre dans un creuset de fer à couvercle vissé en présence d'un excès de sodium. Ce dernier métal a la propriété, comme nous l'avons établi précédemment, de dissoudre à chaud le calcium.

Après avoir porté ce mélange au rouge pendant quelques instants, le gâteau de sodium qui, après refroidissement se trouvait à la partie supérieure du creuset, contenait des cristaux de calcium facilement séparables par l'alcool anhydre.

Les expériences de Winkler avaient déjà mis ce fait en évidence (1).

En résumé, le magnésium déplace nettement le calcium de la chaux vive au rouge sombre.

Nous pensons que l'interprétation de cette expérience doit peut-être amener à considérer la chaleur de formation de la magnésie anhydre, déterminée par M. Thomson (2), comme étant un peu faible. A l'époque où M. Thomson a fait ces déterminations, le magnésium métallique n'était pas préparé dans un grand état de pureté. Il n'y aurait donc rien de surprenant à ce que cette expérience ait donné un chiffre de calories inférieur de quelques unités au chiffre réel.

Nous reprendrons l'étude de cette détermination.

N° 199. — Sur la préparation au four électrique des arséniures de strontium, de baryum et de lithium; par M. P. LEBEAU.

Nous avons fait connaître antérieurement (3) un moyen de préparer l'arséniure de calcium As^2Ca^3 par la réduction de l'arséniate de calcium par le charbon à la température du four électrique. L'application de ce procédé nous a permis d'obtenir également les arséniures de strontium, de baryum et de lithium.

Arséniure de strontium As^2Sr^3 . — L'arséniure de strontium n'avait pas encore été préparé jusqu'ici.

On fait un mélange intime d'arséniate de strontium et de charbon, que l'on agglomère en petits cylindres, ainsi que nous l'avons indi-

(1) WINKLER, *Berichte*, 1890, p. 122.

(2) THOMSON, *Thermochemische Untersuchungen*, t. 3, p. 241.

(3) P. LEBEAU, *Comptes rendus*; t. 128, p. 95.

qué pour l'arséniure de calcium. Les proportions employées sont les suivantes :

Arséniate de strontium.....	100 parties
Coke de pétrole pulvérisé.....	18 —

La durée de la chauffe est de trois minutes pour un courant de 950 ampères sous 45 volts. Le mélange est placé, soit dans un creuset, soit dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités. On obtient une matière fondue à cassure cristalline d'un rouge brun plus ou moins foncé. Le produit est introduit aussitôt que possible dans des flacons bien bouchés ou mieux dans des tubes scellés,

L'analyse nous a montré que cette matière est formée d'arséniure de strontium fondu As^3Sr^3 mélangé d'un peu de carbure et de graphite. Les chiffres ci-dessous expriment le rapport du strontium à l'arsenic, déduction faite de la petite quantité de carbure de calcium qui s'est formée en même temps et qu'il est presque impossible d'éviter :

	I.	II.	III.	Théorie pour As^3Sr^3 .
Sr 0/0.....	62.83	63.13	62.97	63.63
As 0/0.....	37.17	36.88	37.03	36.36

L'aspect de l'arséniure de strontium n'est pas sensiblement différent de celui de l'arséniure de calcium. Comme ce dernier, il est transparent au microscope et présente une coloration rouge brun. Sa densité à $15^\circ = 3.6$.

Le fluor réagit à froid avec incandescence et produit des fumées blanches de fluorure d'arsenic. Le chlore l'attaque avec production d'une incandescence vive à 160° . Dans le brome, la réaction s'effectue au-dessus de 200° . Il brûle également dans la vapeur d'iode surchauffée.

L'oxygène et la vapeur de soufre donnent lieu à une combustion vive au-dessus du rouge sombre.

Le carbone peut le décomposer à la température du four électrique et le transforme intégralement en carbure de strontium. Cette réaction montre combien la durée de la chauffe peut influencer sur la pureté de l'arséniure.

L'eau réagit sur ce composé comme sur l'arséniure de calcium; il se produit de l'hydrate de strontium et de l'hydrogène arsénié.

L'arséniure de strontium réduit la plupart des oxydes métalliques et est violemment détruit par les oxydants. Ces réactions sont en tous points comparables à celle de l'arséniure de calcium.

Arséniure de baryum As^2Ba^3 . — La préparation de l'arséniure de baryum a été tentée seulement par Soubeiran (1), qui a fait réagir les vapeurs d'arsenic et l'hydrogène arsénié sur la baryte : « Dans ces expériences, dit-il, la baryte devient noire et il se fait de l'arséniate et de l'arséniure de baryum. La décomposition est toujours très imparfaite et des parcelles d'oxyde obéissent seules à l'action décomposante de l'arsenic. » Nous n'avons eu connaissance d'aucun travail publié depuis cette époque sur les arséniures alcalino-terreux.

Nous avons utilisé pour la préparation de l'arséniure de baryum le mélange suivant :

Arséniate de baryum.....	70 parties
Coke de pétrole	10 —

La durée de la chauffe au four électrique est environ de 3 minutes pour un courant de 950 ampères sous 45 volts. On observe les mêmes précautions que dans le cas des arséniures de calcium et de strontium. Le produit fondu que l'on obtient est de l'arséniure de baryum sensiblement pur répondant à la formule As^2Ba^3 . Il nous a été possible d'obtenir un échantillon à peu près pur ne renfermant que des traces de carbure, qui nous a permis d'établir directement la composition de ce composé :

	I.	II.	Théorie pour As^2Ba^3 .
Ba 0/0.....	72.65	72.80	73.27
As 0/0.....	24.98	25.32	26.73

L'arséniure de baryum présente une coloration un peu plus foncée que les deux autres arséniures alcalino-terreux. Au microscope sa coloration est sensiblement la même.

Il paraît plus fusible et donne une masse plus compacte.

Sa densité à $15^\circ = 4.1$.

Les propriétés chimiques de ce composé sont tout à fait comparables à celles des arséniures de calcium et de strontium, quoique nettement plus énergiques. Il brûle à froid dans le fluor, le chlore et même le brome. Un fragment d'arséniure de baryum projeté dans le brome liquide s'enflamme, tournoie à la surface du liquide en donnant une incandescence très vive.

Dans l'oxygène il brûle vers 300° , et dans la vapeur de soufre au-dessous du rouge sombre.

(1) SOUBEIRAN, Mémoire sur les arséniures d'hydrogène (*Ann. Chim. Phys.*, 2^e série, t. 43, p. 412).

L'eau le décompose rapidement à froid en donnant de la baryte hydratée et de l'hydrogène arsénié.

D'une façon générale, cet arséniure présente une activité chimique plus grande que celles des arséniures de calcium et de strontium.

Arséniure de lithium AsLi^3 . — Nous avons songé à utiliser ce mode de préparation des arséniures à l'obtention des arséniures alcalins.

Les arséniures de potassium et de sodium semblent bien se former lorsque l'on chauffe le mélange de l'arséniate ou de l'arsénite alcalin avec le charbon, au four électrique ; mais l'instabilité des composés obtenus et aussi l'action désagrégeante exercée par les composés du sodium ou du potassium sur les récipients de charbon, que l'on est obligé d'employer, nous ont fait abandonner ce moyen de les préparer. Il nous a été possible cependant d'obtenir l'arséniure de lithium.

L'arséniate de lithium, bien sec, a été mélangé de charbon de sucre finement pulvérisé, dans les proportions suivantes :

Arséniate de lithium sec	160 parties
Charbon de sucre.....	40 —

Ce mélange a été aggloméré en petits cylindres et disposé dans des creusets de charbon munis de couvercles. Lorsque la chauffe était d'une durée supérieure à 3 minutes, il y avait presque toujours volatilisation complète de la matière. En diminuant progressivement le temps de chauffe, nous avons pu réaliser la réduction totale de l'arséniate, sans volatilisation notable. La durée de la chauffe était de 2 minutes à 2 minutes $1/2$ pour un courant de 950 ampères sous 45 volts.

On obtient un produit fondu, à cassure cristalline, d'un brun foncé, qui est un arséniure de lithium, ne contenant comme impureté que du carbure de lithium et du charbon. Un échantillon, ne renfermant qu'une très faible quantité de carbure, nous a fourni les résultats analytiques suivants, qui nous ont permis d'admettre pour ce composé la formule AsLi^3 .

	I.	II.	III.	Theorie pour AsLi^3 .
As	77.81	77.42	78.07	78.13
Li.....	20.93	20.82	20.90	21.87
Insoluble.....	2.01	2.56	2.12	..

L'arséniure de lithium est un corps transparent lorsqu'on l'examine au microscope sous une faible épaisseur. Il présente alors une coloration brun rouge.

Le fluor, le chlore et le brome le détruisent à froid avec incandescence. Il suffit de le broyer avec de l'iode dans un mortier pour qu'il y ait aussi à froid une réaction très vive.

Sa combustion dans l'oxygène a lieu au-dessous du rouge avec une vive lumière violacée.

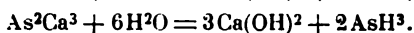
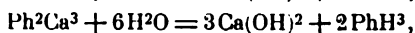
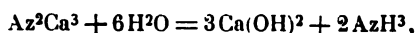
L'arséniure de lithium décompose l'eau très rapidement et donne de l'hydrogène arsénié en même temps qu'une petite partie d'un produit floconneux brun. Le gaz renferme presque toujours un peu d'acétylène et d'hydrogène libre.

Les oxydants réagissent très énergiquement sur ce composé, et il suffit de le projeter dans l'acide nitrique fumant pour le voir brûler avec éclat; la réaction peut même être dangereuse et donner lieu à des projections. La plupart des oxydes métalliques sont facilement réduits à basse température.

Conclusions. — En résumé, nous avons préparé par la réduction des arséniate alcalino-terreux par le charbon à la température du four électrique, les arséniures de calcium, de strontium et de baryum.

Ces composés se rattachent bien, par leurs formules et leurs propriétés, aux azotures et aux phosphures de cette série, obtenus à l'état de pureté par M. Henri Moissan.

L'action de l'eau, par exemple, mérite d'être rapprochée.



Enfin, seul, parmi les arséniures alcalins, l'arséniure de lithium présente assez de stabilité pour être préparé au four électrique.

N° 200. — Vitesse et limite d'éthérification de l'acide phosphorique par la glycérine; par MM. Henri IMBERT et G. BELUGOU.

Pour continuer l'étude que l'un de nous (1) a commencée sur l'éthérification de l'acide phosphorique nous avons fait agir la glycérine sur cet acide. Cette question offre une importance non seulement au point de vue de l'éthérification mais encore au point de vue du rendement de l'acide glycérophosphorique dans la préparation industrielle de ce corps.

Nous avons opéré successivement sur de l'acide phosphorique PhO^4H^3 et de la glycérine anhydres, à la température ordinaire, à

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 24, p. 106; 1899.

50° et à 105°, puis, sur de l'acide phosphorique hydraté à une demi-molécule d'eau, et enfin sur de l'anhydride phosphorique.

Ce sont les résultats de ces recherches que nous exposons aujourd'hui (1).

Acide phosphorique et glycérine. — Quelle que soit la température, quel que soit l'état d'hydratation de l'acide phosphorique PhO^4H^3 il ne se forme jamais dans ces conditions que de l'acide monoalcoylphosphorique. En présence d'héliantine et de phtaléine en effet, il faut toujours, pour une même concentration, une quantité égale d'alcali pour virer à l'héliantine et pour virer de l'héliantine à la phtaléine. Or, il a été démontré (2) que les acides dialcoylphosphoriques sont monobasiques à l'héliantine et à la phtaléine, s'il s'en était formé, dans la réaction, les quantités d'alcali nécessaires pour virer aux deux réactifs ne seraient pas identiques.

Mélange équimoléculaire d'acide PhO^4H^3 et de glycérine anhydre. — Nous avons mélangé les deux corps en proportion équimoléculaire et nous avons analysé le mélange d'abord immédiatement, puis au bout d'un nombre d'heures variable. Le mélange étant maintenu à la température ordinaire (15° environ). Nous avons trouvé :

	Quantité 0/0 d'acide éthérifié.
Immédiatement.....	19.33
Après 2 heures.....	23.48
— 30 —	16.33
— 54 —	12.40
— 96 —	10.90

On atteint donc presque immédiatement un maximum du coefficient d'éthérification, puis la quantité d'éther formé diminue lentement.

Mélange équimoléculaire d'acide PhO^4H^3 et de glycérine anhydre à la température de 50°.

Durée de chauffe à 50°.	Quantité 0/0 d'acide éthérifié.
Immédiatement.....	19.33
Après 35 minutes.....	27.46
— 1 heure.....	24.44
— 1 h. 30 m.....	19.88
— 3 heures.....	16.71
— 4 h. 40 m.....	10.27
— 23 h. 40 m.....	10.71
— 173 heures.....	10.61

(1) Le dosage de l'acide phosphorique libre et de l'acide glycéro-phosphorique a été effectué toujours par la méthode de MM. Henri Imbert et Astruc (*C. R.*, t. 125, p. 1039).

(2) G. Belugou, *De quelques propriétés des acides alcoylphosphoriques*. Montpellier, Imprimerie centrale du Midi, 1898.

Ici encore on constate un maximum d'éthérification atteint presque immédiatement, puis le coefficient d'éthérification s'abaisse comme dans les expériences précédentes.

Mélange équimoléculaire d'acide PhO^*H^3 et de glycérine anhydre à la température de 105°.

Durée de chauffe à 105°.	Quantité 0/0 d'acide éthérifié.
Immédiatement.....	22.74
Après 1 heure.....	4.78
— 4 heures.....	12.40
— 5 —	14.70
— 22 —	31.97
— 28 —	32.72
— 45 —	43.12
— 75 —	42.87

On passe dans ces conditions d'expérience par un maximum du coefficient d'éthérification, mais ici l'action de la température amène un abaissement beaucoup plus rapide de ce coefficient, puisqu'au bout d'une heure on ne trouve plus que 4.78 0/0 d'acide éthérifié, c'est là en quelque sorte un minimum, puisqu'à partir de ce moment, la quantité d'acide éthérifié augmente lentement pour atteindre, après 45 et 75 heures, la limite de 42 à 43 0/0 qui paraît devenir constante.

Si l'on compare entre elles ces différentes expériences, il est facile de voir que dès le début le phénomène est sensiblement le même pour les diverses températures. La seule différence observée réside dans la vitesse de rétrogradation très rapide, comme on peut le constater d'après les tableaux à une température de 105°, diminuant de plus en plus à mesure que la température elle-même s'abaisse.

Si l'on construit des courbes en prenant pour abscisses le nombre d'heures pendant lesquelles le mélange est chauffé et pour ordonnées la quantité 0/0 d'acide éthérifié on constate qu'à une température de 105° la courbe s'abaisse rapidement vers l'axe des temps, atteint un minimum, puis se relève brusquement en formant une concavité tournée vers cet axe. A 50°, la courbe ne représente plus que le phénomène de rétrogradation et le minimum ne serait atteint qu'après un certain temps. Enfin, à froid, la courbe se réduit presque à une ligne droite, et dans ce cas, on n'arriverait au minimum qu'après un temps bien plus long encore.

Mélange équimoléculaire d'acide phosphorique cristallisé

(PhO^+H^3) ^{2} , H^2O et de glycérine anhydre (eau = 5,94 0/0 du mélange) à la température de 50°.

Durée de chauffe à 50°.	Quantité 0,0 d'acide étherifié.
Immédiatement.....	0.00
Après 1 heure.....	0.00
— 27 heures.....	2.34
— 67 —.....	7.75
— 120 —.....	6.72
— 138 —.....	7.04
— 192 —.....	8.78
— 331 —.....	9.32

On remarquera l'influence notable de l'eau sur le phénomène d'éthérification à froid, le mélange a en effet été titré immédiatement à la température du laboratoire. D'autre part, l'influence de l'eau sur la vitesse d'éthérification est ici considérable puisqu'au bout de 331 heures (plus de 13 jours) la quantité d'acide étherifié n'est que de 9.32 0/0 de l'acide total.

Tous ces phénomènes sont absolument parallèles à ceux que l'un de nous a indiqués pour l'alcool méthylique.

Ils ont évidemment une grande importance au point de vue du rendement en acide glycérophosphorique, aussi avons nous fait une série d'expériences en nous plaçant autant que possible dans les conditions indiquées par quelques auteurs.

Nous avons fait un mélange équimoléculaire d'acide phosphorique sirupeux, de densité 1,45, contenant par suite 63.52 0,0 de PhO^+H^3 et de glycérine de densité 1,2575 (30° B.) contenant 97 0/0 de glycérine anhydre. Ce mélange contient 23.70 0,0 d'eau, il a été maintenu à 105° en vase clos.

Voici le tableau des quantités d'acide étherifié ;

	Quantité 0,0 d'acide étherifié.
Après 2 h. 45 m.....	9.80
— 25 heures.....	9.02
— 93 h. 25 m.....	12.25
— 112 h. 15 m.....	13.11

On voit par là que la quantité d'éther formé est relativement très faible et qu'il convient, par suite, pour avoir un rendement supérieur, d'opérer sur des produits aussi exempts d'eau que possible.

Nous avons fait agir encore, comme d'autres auteurs l'ont indiqué, de l'anhydride phosphorique sur la glycérine ; on obtient alors

un liquide très visqueux, noirâtre, qu'on peut séparer de l'acide métaphosphorique formé dans la réaction et qui contient les trois éthers de l'acide.

La quantité d'acide monoglycérophosphorique qui se trouve dans ce mélange a été trouvée de 26.19 0/0 de l'acide phosphorique primitif et celle qui s'y trouve à l'état d'acide diglycérophosphorique de 30.95 0/0.

Conclusions. — Il résulte de toutes ces expériences que le rendement en acide glycérophosphorique, lorsqu'on fait agir de l'acide phosphorique plus ou moins hydraté sur de la glycérine à des températures variables, dépend essentiellement non-seulement de l'état d'hydratation de l'acide et de la température, mais encore du temps. On conçoit alors que le procédé de MM. Prunier et Portes, qui consiste à chauffer pendant 6 jours, à 110°, un mélange d'acide phosphorique sirupeux et de glycérine commerciale donne un bon rendement puisque, d'une part, à cette température, on déshydrate le mélange, et que, d'autre part, d'après nos expériences, après être passé par un minimum, on arrive au maximum du coefficient d'éthérification.

N° 201. — Sur les aldéhydes salicylique et para-oxybenzoïque et le salicylhydramide; par MM. M. DELÉPINE et P. RIVALS.

Ayant entrepris à des points de vue différents, l'étude thermo-chimique des dérivés de l'aldéhyde salicylique, nous avons obtenu chacun de notre côté des résultats incompatibles avec certaines déterminations antérieures.

Nous avons cru devoir mesurer à nouveau les chaleurs de formation de l'acide et de l'aldéhyde salicyliques; nous y avons joint celles de l'aldéhyde p.-oxybenzoïque, du salicylhydramide et quelques expériences de contrôle.

1° Acide salicylique $C^7H^6O^3$.

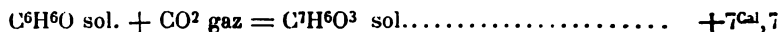
Chaleur de combustion moléculaire à v. c. et à p. cc..... 728^{Cal}, 2

Stohmann a trouvé de son côté d'abord (1) 729^{Cal}, 5, puis plus récemment (2) 727^{Cal}, 1. Nous adoptons la moyenne de ces trois nombres, soit 728^{Cal}, 3; on en déduit pour la chaleur de formation par les éléments de l'acide solide + 138^{Cal}, 8.

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 40, p. 130. 1880.

(2) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 50, p. 389; 1894.

Si, d'autre part, on adopte pour la chaleur de formation du phénol solide $+36^{\text{Cal}},8$ [Berthelot et Louguinine (1)], on a pour la réaction :

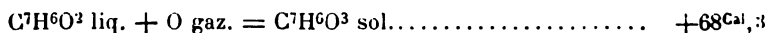


MM. Berthelot et Werner (2) ont trouvé directement $+6^{\text{Cal}},3$.

2° *Aldéhyde salicylique* $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^2$. — Cet aldéhyde est, dans le commerce, souvent fort impur; il contient, entre autres, du phénol que les distillations fractionnées ne séparent jamais complètement. Pour débarrasser absolument l'aldéhyde commercial de toute trace de phénol qui en élèverait la chaleur de combustion, nous l'avons précipité par l'ammoniaque à l'état d'hydramide. Celui-ci a été lavé à l'eau et à l'alcool froids, puis décomposé par l'acide chlorhydrique étendu. Après 24 heures, l'huile déposée est séchée et distillée : c'est de l'aldéhyde salicylique pur qui passe à point fixe à $195^{\circ},5$ sous 760 mm. de pression et qui se solidifie à $+1^{\circ}$.

Chaleur de combustion par gr. 6526,5 et 6528,3. Moyenne..	$6527,4^{\text{cal}}$
Chaleur de combustion moléculaire à vol. const.	$796^{\text{Cal}},34$
Chaleur de combustion moléculaire à press. const.	$796,6$
Chaleur de formation par les éléments	$+70,5$

On a ainsi pour transformation de l'aldéhyde en acide :



3° *Aldéhyde para-oxybenzoïque* $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^2$. — Cristaux fondant à 116° dont la combustion a dégagé par gramme : $6506^{\text{Cal}},6$; $6499^{\text{cal}},9$; $6495^{\text{cal}},4$; en moyenne $6500^{\text{cal}},6$. D'où :

Chaleur de combustion moléculaire à vol. const.	$793,07^{\text{Cal}}$
Chaleur de combustion moléculaire à press. const.	$793,3$
Chaleur de formation par les éléments	$+73,8$

La chaleur dégagée par la transformation en acide para-oxybenzoïque est ainsi de $67^{\text{Cal}},4$, en adoptant la chaleur de formation donnée par Stohmann ($141^{\text{Cal}},2$).

On obtient en résumé pour la chaleur d'oxydation des deux aldéhydes des valeurs très voisines de celles que fournissent les aldéhydes benzoïque ($+68^{\text{Cal}},8$), anisique ($+72^{\text{Cal}},1$) et cinnamique ($+70^{\text{Cal}},1$).

(1) *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 13, p. 328; 1888.

(2) *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 7, p. 146; 1886.

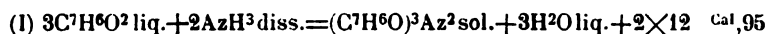
4° *Salicylhydramide ou hydrosalicylamide* $(C^7H^6O)^3Az^3$. — Ce corps, résultat de l'union de trois mol. d'aldéhyde et de deux mol. d'ammoniaque avec élimination de trois mol. d'eau, *fond toujours à 167°*, quel que soit le mode de préparation. Ce point de fusion s'éloigne beaucoup de ceux indiqués par les auteurs : Herzfeld (145°), Lövig (116°). L'analyse ne laisse d'ailleurs aucun doute sur sa composition; on a trouvé : C, 72.73; H, 5.37 — calculé : C, 72.83; H, 5.21.

Notons encore, en contradiction avec Ettling, que cet hydramide est décomposé à froid assez rapidement par les acides et les alcalis étendus; l'aldéhyde formique en chasse aussi l'aldéhyde salicylique.

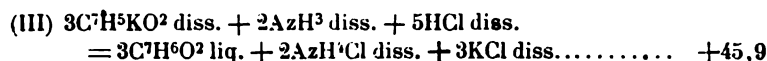
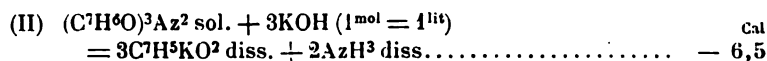
Chaleur de combustion par gr. : 7302,9; 7299,2; 7310,2;

7311,9; 7303,8. Moyenne.....	7305 ^{Cal} ,6
Chaleur de combustion moléculaire à vol. const.....	2527,73
Chaleur de combustion moléculaire à press. const.....	2528,9
Chaleur de formation par les éléments.....	+ 72,4

D'où l'équation génératrice :



A titre de vérification, nous avons pu réaliser dans le calorimètre les réactions suivantes qui s'achèvent en quelques minutes :

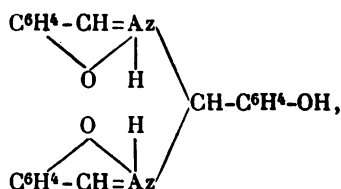


On en déduit pour la réaction (I) : $2 \times 13^{\text{Cal}},3$. La concordance ne laisse rien à désirer.

Il semblerait d'après ces nombres que HCl diss. qui ne dégage que 12^{Cal},45 en s'unissant à AzH³ diss. ne dût pas décomposer l'hydrosalicylamide : il n'en est rien; toutefois la décomposition est précédée d'une dissolution immédiate de l'hydramide, sans doute par la formation d'un chlorhydrate et ce n'est que peu à peu, en l'espace de 24 heures que ce chlorhydrate se décompose en aldéhyde salicylique et sel ammoniac. Quant à la cause de cette décomposition, on est en droit de la rejeter sur la dissociation faible, mais certaine, que l'hydramide subit au contact de l'eau qu'il rend alcaline au bout d'un certain temps : comme le chlorhydrate d'ammoniaque n'est pas sensiblement dissocié, on conçoit que la réaction puisse atteindre son terme. La valeur $2 \times 13^{\text{Cal}}$ permet de ranger le sali-

cyllhydramide dans la classe des hydramides conformément à ce que l'un de nous a établi antérieurement (1); cependant il s'agit là d'un hydramide un peu spécial en vertu du caractère de l'aldéhyde qui l'a engendré et c'est ce que montre l'étude thermique de l'équation (II).

La réaction (II) se passe en deux temps : on observe tout d'abord un dégagement de chaleur d'au moins $3^{\text{cal}},1$, dû selon nous à la saturation par la potasse de la troisième fonction phénolique de l'hydrosalicylamide, les deux autres étant déjà saturées dans la molécule même, ce que nous exprimons par le schéma suivant :



qui représente la formule d'un hydramide dans lequel les deux atomes d'azote satureraient deux fonctions phénoliques en devenant pentavalents comme dans un phénate d'ammonium. Ensuite, on observe un abaissement de température correspondant à une absorption de $9^{\text{cal}},6$.

On s'explique alors que l'hydrosalicylamide soit *jaune comme un salicylure* (2), au lieu d'être *blanc comme les hydramides*. La vraisemblance de cette hypothèse est encore renforcée par ce fait que cette sorte de saturation interne a augmenté légèrement la chaleur de formation du salicylhydramide comparé aux autres hydramides (*loc. cit.*) et que la couleur jaune n'existe plus si l'on prend un éther phénolique de l'aldéhyde; effectivement Perkin a obtenu les hydramides des éthers méthylique et éthylique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$ (1)

et $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$ (2), lesquels sont blancs (3).

L'aldéhyde p.-oxybenzoïque contraste singulièrement avec l'isomère *ortho*. Pas plus qu'Herzfeld, nous n'avons pu en préparer aucune combinaison ammoniacale stable dans les conditions ordi-

(1) DILLÉPINE, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 19, p. 173 (1893); t. 21, p. 7 (1894).

(2) Les salicylures, c'est-à-dire les sels phénoliques de l'aldéhyde salicylique, $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OM} \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$ sont jaunes si le métal fournit ordinairement des sels incolores; tels sont ceux de K, Na, Ba, Sr, Ca, Pb, Ag, etc.

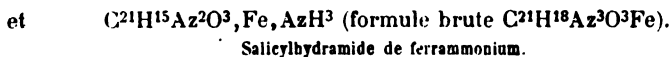
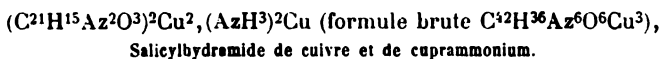
(3) *Bull. Soc. chim.* (2), t. 9, p. 236; 1868.

naires : c'est là un résultat curieux qu'une fonction phénolique éloignée paralyse ainsi les réactions de la fonction aldéhyde, d'habitude si active vis-à-vis des composés azotés; et c'est bien à cette fonction phénolique qu'il faut attribuer l'influence perturbatrice, car l'aldéhyde méthylpara-oxybenzoïque ou anisique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$ (1) donne un hydramide.

En résumé, nous avons constaté une fois de plus la concordance des données thermochimiques avec les propriétés chimiques des corps et l'étude complète de l'hydrosalicylamide nous a permis d'en dévoiler la constitution. Enfin, nous ne saurions trop recommander de passer par l'intermédiaire de cet hydramide pour obtenir l'aldéhyde salicylique pur.

N° 202. — Sur les dérivés métalliques du salicylhydramide; par M. Marcel DELÉPINE.

Ettling a décrit, en 1840 (1), sous le nom de salicylimides de cuivre et de fer, les combinaisons que l'on obtient respectivement par l'action du salicylhydramide sur des solutions ammoniacales d'acétate de cuivre et de tartrate ferrique. D'après les analyses d'Ettling, on leur attribue les formules :



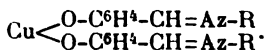
On suppose ainsi que dans le premier sel les six H des OH phénoliques du salicylhydramide $(C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH=} \end{smallmatrix})^3 Az^2$ sont remplacés par $2Cu^2$ et un cuprammonium $Cu \begin{smallmatrix} \text{AzH}^3- \\ \text{AzH}^3- \end{smallmatrix}$, au total six valences, et que, dans le second, le ferammonium = $Fe - AzH^3 -$ remplace 3H.

Ces formules assez compliquées ne sont guères satisfaisantes et il est bizarre, *a priori*, de voir que ces sels renferment forcément une molécule d'ammoniaque de plus par molécule de salicylhydramide employé. Il m'a semblé qu'il était plus logique d'exprimer leur constitution en les faisant dériver des salicylimides dont Schiff (2)

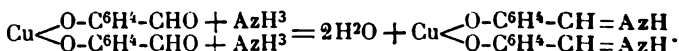
(1) *Liebig's Annalen*, 1840, t. 35, p. 241.

(2) *Liebig's Annalen*, t. 150, p. 197.

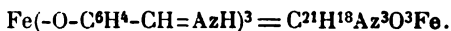
a décrit des combinaisons cuivriques, du type



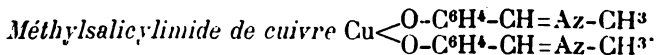
Cela devient forcé si l'on tient compte de l'observation de Schiff que la combinaison obtenue par l'action de l'ammoniaque sur le salicylure de cuivre (ou les salicylimides substitués de cuivre) est identique à celle d'Etting. La façon la plus simple d'exprimer la réaction de l'ammoniaque sur le salicylure de cuivre est la suivante :



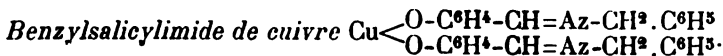
Or cette dernière formule = $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{Az}^3\text{O}^3\text{Cu}$, c'est-à-dire le tiers de la formule ($\text{C}^{42}\text{H}^{36}\text{Az}^6\text{O}^6\text{Cu}^3$) citée plus haut. Elle explique parfaitement le fait de l'adjonction d'une molécule d'ammoniaque au salicylhydramide pour constituer le salicylimide $\text{HO-C}^6\text{H}^4\text{-CH=AzH}$. La combinaison ferrique s'exprime simplement avec le *ferricum* trivalent, sans introduire l'hypothèse d'un ferammonium spécial.



D'ailleurs, si le radical de ces combinaisons est bien le groupement $\text{-O-C}^6\text{H}^4\text{-CH=AzH}$, on doit pouvoir dans ce groupement substituer l'hydrogène de AzH sans altérer le type des combinaisons formées. L'existence des composés étudiés par Schiff suffirait à l'établir, mais j'ai préféré le vérifier en préparant moi-même de nouvelles combinaisons : à cet effet, j'ai préparé le méthylsalicylimide et le benzylsalicylimide de cuivre.

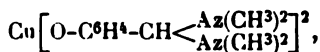


Ce corps s'obtient, soit en ajoutant de l'aldéhyde salicylique en solution alcoolique à une solution alcoolique d'acétate de cuivre dans la méthylamine, soit préférentiellement en ajoutant une solution aqueuse concentrée d'acétate de cuivre à une solution alcoolique de méthylsalicylimide $\text{OH-C}^6\text{H}^4\text{-CH=Az-CH}^3$, huile jaune produite par l'action de la méthylamine sur l'aldéhyde salicylique. Il se forme dans les deux cas un précipité vert émeraude cristallisé en aiguilles; la recristallisation dans l'alcool permet d'obtenir le méthylsalicylimide en cristaux vert foncé, presque noirs, longs de plusieurs centimètres, fusibles à 157° , en un liquide noir. Son analyse a fourni 19,29 0/0 de Cu au lieu de 19,10 calculé.



La benzylamine se combine à l'aldéhyde salicylique en donnant une huile jaune soluble dans l'alcool; l'acétate de cuivre versé dans cette solution alcoolique y détermine la formation d'un précipité de benzylsalicylimide vert olive, complètement cristallisé au microscope, bien moins soluble que le précédent dans l'alcool. Le benzylsalicylimide de cuivre fond à 204°, en un liquide noir. Son analyse a fourni 13,05 0/0 de cuivre au lieu de 13,09 calculé.

L'existence de ces combinaisons, préparées par les mêmes moyens qui conduisent au salicylimide de cuivre, suffit à légitimer les modifications de formule que je propose. J'ai cru pouvoir m'en tenir aux deux amines précitées, prises l'une dans la série grasse, l'autre dans la série aromatique, mais j'ai observé que la diméthylamine donnait aussi un sel cristallisé, sans doute



dont l'existence se conçoit facilement.

N° 203. — Sur la chaleur d'oxydation du tungstène;
par MM. M. DELÉPINE et L. A. HALLOPEAU.

Nous nous sommes proposé de mesurer les chaleurs de combustion du tungstène et de son oxyde inférieur TuO^2 , afin de les comparer à celles des autres métaux et d'assigner sous ce rapport une place au tungstène dans la série des éléments; les résultats obtenus nous ont conduits à réaliser certaines expériences propres à justifier cette place.

Tungstène Tu. — Ce n'est qu'après plusieurs échecs que nous sommes arrivés à obtenir des résultats satisfaisants. La combustion dans l'oxygène à la pression ordinaire, la combinaison avec un élément halogène, l'attaque par l'eau ou par un acide, le déplacement par un autre élément dont la chaleur d'oxydation est connue, etc., employés généralement pour déterminer la chaleur de formation d'un oxyde ne sont pas applicables au tungstène, ni à son oxyde TuO^2 , car le tungstène ne brûle dans l'oxygène et dans le chlore que si on le chauffe continuellement et aucune des autres réactions où il entre en jeu n'est rapide, toutes conditions incompatibles avec l'usage du calorimètre. Nous avons alors pensé à l'emploi de la bombe calorimétrique de M. Berthelot.

Il faut allumer le tungstène en poudre fine ($0^{\text{sr}},8$ à 1 gr.) au moyen d'un peu de camphre ($0^{\text{sr}},01$ à $0^{\text{sr}},03$), le camphre étant enflammé par quelques brins de coton poudre ($0^{\text{sr}},01$ au plus auquel on met le feu au moyen d'un fil de platine porté à l'incandescence par un courant électrique. Grâce à cette série d'allumages successifs, on supprime la spirale de fer qui pourrait introduire dans le calcul la formation d'une dose de tungstate de fer impossible à évaluer. Il faut également bannir l'emploi de la coupelle de platine : dans notre première expérience, le tungstène en brûlant dans l'oxygène comprimé (25 atm.) a percé la coupelle sur une surface de plusieurs centimètres carrés, tant est élevée la température produite; peut-être se forme-t-il un alliage? Heureusement, nous avons placé au fond de la bombe une couche d'eau recouverte d'une lame de platine; cette lame fut également percée, mais la bombe n'en souffrit point. Nous eûmes soin de prendre toujours ces mêmes précautions dans toutes nos expériences ultérieures. La porcelaine ne peut pas être employée non plus: elle fond toujours quelque peu et se perce même quelquefois. Nous nous sommes arrêtés finalement à l'emploi de fonds de creusets de biscuit d'épaisseur bien uniforme, de 6 à 7 mm. de haut et de 10 à 15 mm. de diamètre. Le succès n'est pas encore toujours le résultat des opérations, mais nous avons pu obtenir dans trois expériences faites avec du tungstène pur des nombres assez rapprochés; soit par gramme

1049; 1044 et 1093^{cal} ; en moyenne : 1062^{cal} .

Le premier de ces nombres a comporté une petite correction que nous avons établie en déterminant dans le produit de la combustion la dose d'oxygène de nouveau fixable ($0^{\text{sr}},0027$) ce qui a porté le chiffre initial de 1036 à 1049^{cal} ; dans les deux autres expériences, on n'avait pu fixer de nouvel oxygène (1).

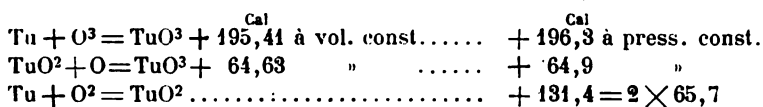
Bioxyde TuO_2 . — Notre bioxyde était un corps magnifiquement cristallisé. La combustion n'offre pas les difficultés de la précédente; on peut se servir de la coupelle de platine et au lieu d'opérer à 25 atm., sur 1 gr. nous avons opéré à 15 atm. et même

(1) Si au lieu de brûler du tungstène pur on brûle du tungstène carbure, on obtient des nombres beaucoup plus élevés : ainsi, un échantillon fondu que nous avons brûlé a dégagé 1287 cal. par gramme, ce qui accuse une teneur d'environ $30,0$ de carbone. Effectivement, à l'analyse, ce tungstène ne donnait pas le poids voulu d'anhydride tungstique.

moins sur 3 gr. de bioxyde à la fois. La combustion de chaque gramme de bioxyde a dégagé :

292,8; 304,2; 293,1; 306^{cal},6; en moyenne : 299^{cal},2.

Il résulte de ces chiffres et des précédents que :



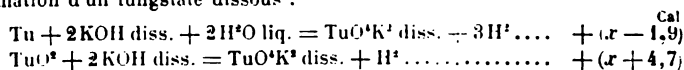
La fixation de chaque atome d'oxygène dégage donc à peu près la même quantité de chaleur en portant sur le métal ou sur l'oxyde déjà formé; mais si nous sommes autorisés à regarder la chaleur d'oxydation de TuO^2 comme exacte à 1^{cal} près, nous sommes portés à croire un peu trop faible la chaleur d'oxydation de Tu en TuO^3 .

Néanmoins, ces résultats permettent de faire une première comparaison avec la chaleur d'oxydation de quelques corps rapportée à la fixation d'un atome d'oxygène. Le tableau suivant, lequel comporte avec lui toutes les conséquences rapportées ci-après, donne la grandeur de ces chaleurs d'oxydation.

Mg.....	Cal 143,4	Fe en FeO.....	Cal 65,7
Al.....	131,0	Fe ² en Fe ₂ O ₃	65,2×3
Métaux alcal. et alc.- terreux.....	>90,0	Fe ³ en Fe ₃ O ₄	67,7×4
Si.....	89,8	SK ² + O ⁴	60,2×4
Zn.....	84,8	H (H ₂ O gaz).....	58,3
Sn.....	70,7	Sb ² (en Sb ₂ O ₃).....	55,6×3
H (H ₂ O liq.).....	69,0	Pb.....	50,8
Tu.....	65,4	Cu ² en Cu ₂ O.....	43,8
		Hg, Pt, Ag, Au.....	<25,0

On sait que la vapeur d'eau à température relativement basse oxyde le tungstène, mais qu'inversement l'hydrogène à haute température réduit complètement l'anhydride tungstique : résultat comparable à l'action qu'exercent H_2O et H sur le fer et ses oxydes dont le tungstène se rapproche par sa chaleur d'oxydation et par l'égalité des dégagements de chaleur successifs dans ses divers degrés d'oxydation (1).

(1) L'eau liquide n'oxyde pas le tungstène, mais Tu et TuO^2 la décomposent facilement en présence des alcalis, sans qu'il y ait réversibilité, par suite de la formation d'un tungstate dissous :



[x = chaleur d'hydratation de 4TuO^3 changée en ac. métatungstique $(\text{TuO}^3)_4\text{H}^+\text{O}$].

On sait aussi que le tungstène ne décompose pas la silice, ni la magnésie, ni l'alumine; il ne décompose pas non plus les oxydes anhydres des métaux alcalins ou alcalino-terreux : témoin sa préparation par l'électrolyse des tungstates où il peut rester à un moment donné en contact prolongé avec le bain devenu alcalin. Au contraire, le magnésium nous a donné avec TuO^3 une réaction d'une violence extrême; nous avons jugé inutile d'essayer l'action des métaux alcalins, mais le zinc nous a fourni une réaction précieuse, parfaitement régulière permettant de préparer du tungstène.

L'action de l'étain sur les oxydes eux-mêmes n'a pas été étudiée par nous; mais nous avons trouvé que conformément à sa plus grande chaleur d'oxydation, il ramène les tungstates alcalins à l'état de bronzes et en sépare même le métal tungstène.

Inversement, nous avons constaté que le tungstène décompose facilement les oxydes d'antimoine, de plomb et de cuivre et met le métal de ces oxydes en liberté, à la température d'une simple lampe à gaz. Il était par conséquent inutile d'examiner la réduction des oxydes dont la formation dégage encore moins de chaleur.

Le tungstène change les sulfates en sulfures, résultat conforme aux nombres du tableau.

Enfin sa tendance à passer à l'état d'oxyde tungstique peut s'exercer sur les solutions des derniers oxydes du tableau : les liqueurs bleues (Tu^2O^5) ou rouges (TuO^2) contenant des oxydes inférieurs de Tu, ramènent à l'état d'oxydation inférieur les sels cuivrique, mercurique, platinique et précipitent du métal dans les solutions auriques et argentiques; en même temps la couleur bleue ou rouge disparaît par suite de la transformation en TuO^3 .

La place assignée au tungstène d'après la chaleur d'oxydation 3×65^{cal} environ nous semble justifiée amplement par les expériences précédentes.

N° 204. — Sur les dinitrodixylyl- et les dinaphtyl-carbamides symétriques; par M. Henri VITTENET.

De ces carbamides, seule, l' α -naphtylcarbamide est connue.

Delbos (1) et Zinin (2) l'ont obtenue par l'action de la chaleur sur l'oxalylnaphtalide; et Pagliani (3), en chauffant un mélange d'urée et de chlorhydrate d' α -naphtylamine à 150-160°.

1) *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 21, p. 63.

2) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 108, p. 220.

3) *D. ch. G.*, t. 42, p. 385.

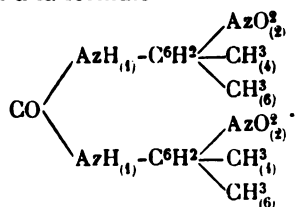
Nous avons préparé les dinitrodixylyl- et les dinaphtyl-carbamides en utilisant les procédés qui nous ont servi à la préparation des phényl- et des tolyl-carbamides substituées.

Dinitrodixylylcarbamides.

n-b-(dinitro-2-diméthyl 4 : 6)-diphénylcarbamide. — Nous chauffons, pendant une heure, à 130°, en tube scellé :

Nitro 5-xylidine 1 : 3 : 4..... 2 molécules
COCl² dans le toluène à 20 0/0..... 1 —

Nous obtenons une masse brune, que nous lavons au benzène froid, puis à l'eau chaude, afin d'enlever toute trace d'HCl, et que nous faisons cristalliser dans l'acide acétique cristallisable. Nous obtenons ainsi de petites aiguilles jaunes, se sublimant rapidement, sans fondre, vers 300°, insolubles dans l'eau, le benzène, l'éther le chloroforme, peu solubles dans l'alcool à 95°, même bouillant, un peu plus solubles dans l'acide acétique cristallisable et bouillant. Ce corps correspond à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr}, 1325; Az, 18^{cc}, 5 à 22°; pression, 752^{mm}, 3 à 22° — soit en centièmes, trouvé : Az, 15.58 — calculé : Az, 15.64.

De même que l'orthonitraniline et la nitro 3-toluidine 1 : 4, où les deux groupements AzO² et AzH² occupent la position ortho, l'un par rapport à l'autre, la nitro 5-xylidine 1 : 3 : 4, ne réagit pas sur le carbonate de phényle.

a-b-(dinitro 3-diméthyl 4 : 6)-diphénylcarbamide. — Dans le but de préparer ce corps, nous avons chauffé : d'une part, en tube scellé, à 130°, pendant une heure :

Nitro 6-xylidine 1 : 3 : 4..... 2 molécules
COCl² dissous dans le toluène à 20 0/0.. 1 —

d'autre part, au bain d'huile à 200°, pendant une heure :

Nitro 6-xylidine 1 : 3 : 4..... 2 molécules
Carbonate de phényle..... 1 —

Nous avons également préparé l' α -dinaphtylcarbamide, en chauffant à 200°, au bain d'huile, pendant une heure :

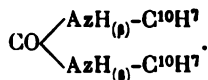
α -Naphtylamine.....	2 molécules
Carbonate de phényle.....	1 —

La masse réactionnelle sent fortement le phénol. Il suffit de la laver au benzène froid pour l'en débarrasser, et de faire cristalliser le résidu dans l'acide acétique cristallisable bouillant.

β -dinaphtylcarbamide. — Nous chauffons en tube scellé, à 130°, pendant une heure :

β -Naphtylamine.....	2 molécules
COCl ² dans le benzène à 20 0/0.....	1 —

Le produit réactionnel est lavé au benzène froid et mis à cristalliser dans l'acide acétique cristallisable et bouillant. On obtient ainsi de petites aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool à 95°, même bouillant. Ce corps fond en se décomposant à 309-310°; il répond à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants: matière, 0^{re}, 2155; Az, 16^{cc}, 95 à 20°; pression, 750^{mm}, 5 à 20° — soit en centièmes, trouvé : Az, 8.84 — calculé : Az, 8.97.

Nous avons également préparé la β -dinaphtylcarbamide en portant à l'ébullition un mélange de :

β -Naphtylamine.....	2 molécules
Carbonate de phényle.....	1 —

Au bout de quelques secondes d'ébullition, le mélange liquide se prend en masse. On laisse refroidir, on lave le produit réactionnel au benzène froid qui entraîne le phénol formé, et on fait cristalliser le résidu dans l'acide acétique cristallisable bouillant.

Il est à remarquer que, pour ce cas, la température de 200°, maintenue pendant une heure, n'est pas suffisante pour produire la double décomposition entre la β -naphtylamine et le carbonate de phényle, et qu'il est nécessaire de porter le mélange à l'ébullition.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur P. Cazeneuve.)

N° 205. — Sur les carbimides aromatiques (suite);
par M. Henri VITTENET.

Dans un mémoire antérieur (1), nous avons décrit un nouveau mode de préparation des carbimides aromatiques nitrées. Nous avons depuis généralisé ce procédé, en l'appliquant avec succès aux nitroxylidines, aux chloranilines, à la paraïodaniline, à la paraanisidine et aux naphtylamines.

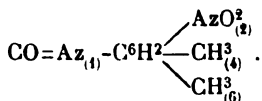
Nous décrirons, dans ce mémoire, les corps ainsi obtenus qui sont tous nouveaux, ainsi que les carbamates qu'ils engendrent par combinaison directe avec l'alcool éthylique absolu.

Nitroxylcarbimides.

Les nitroxylcarbimides sont inconnues. Nous les avons obtenues avec de très bons rendements, en faisant réagir COCl_2 sur les nitroxylidines, dans les conditions que nous avons indiquées dans une précédente communication.

Nitro 2-diméthyl 4.6-phénylcarbimide. — S'obtient par action de COCl_2 , en excès, sur la nitro 5-xylidine 1.3.4. Aiguilles jaunes, microscopiques, fondant à $71-72^\circ$, solubles dans le benzène, le toluène, l'éther, le chloroforme et la ligroïne bouillante.

Ce corps répond à la formule :

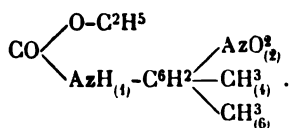


L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},2472; Az, 31^{cc},1 à 19°; pression, 754^{mm},5 à 19° — soit en centièmes, trouvé : Az, 14,30 — calculé : Az, 14,50.

Nitro 2-diméthyl 4.6-phénylcarbamate d'éthyle. — On mélange avec précaution, une molécule de carbimide précédente et une molécule d'alcool éthylique absolu. Une réaction violente ne tarde pas à se déclarer. On la tempère en refroidissant sous un courant d'eau. On obtient ainsi une masse jaune, amorphe, que l'on dissout dans l'alcool à 95° bouillant. Cette solution abandonne, par refroidissement, de petits prismes, jaune ambré, fondant à $125-126^\circ$, difficilement solubles dans l'éther, même bouillant, peu solubles dans le benzène froid, davantage dans le benzène bouillant, assez solubles dans le chloroforme, surtout à chaud, très peu solubles dans la

(1) Bull. Soc. chim., 3^e série, t. 24, p. 586.

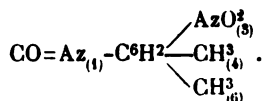
ligroïne, même bouillante, insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante. Ce corps répond à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},2417; Az, 25 cc. à 21°; pression, 755^{mm},2 à 20° — soit en centièmes, trouvé : Az, 11,65 — calculé : 11,76.

Nitro 3-diméthyl 4.6-phénylcarbimide. — S'obtient par action de COCl² en excès, sur la nitro-6-xylidine, 1.3.4. Cette carbimide constitue un liquide jaune ambré à la température ordinaire. Il se solidifie à zéro degré, sous forme de belles aiguilles, jaune clair, qui se liquéfient dès que la température s'élève de quelques degrés. Le liquide distille, sans décomposition, à 212-214° sous 97 mm. de pression.

Ce corps correspond à la formule :



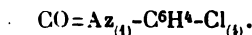
L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},1793; Az, 22^{cc},55 à 25°; pression, 751^{mm},1 à 26° — soit en centièmes, trouvé : Az, 13,79 — calculé, 14,50.

Nitro 3-diméthyl 4.6-phénylcarbamate d'éthyle. — Le corps précédent, versé avec précaution dans l'alcool absolu, se combine à lui, molécule à molécule, pour donner le nitro 3-diméthyl 4.6-phénylcarbamate d'éthyle, qu'on obtient, par cristallisation dans l'alcool à 95° chaud, en belles aiguilles blanches, fondant à 120°, solubles dans l'éther froid, le benzène froid, davantage dans le chloroforme, difficilement solubles dans la ligroïne froide, plus facilement dans la ligroïne bouillante, insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante.

Chlorophénylcarbimides.

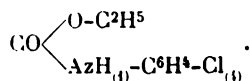
Les chlorophénylcarbimides sont inconnues. Nous les avons préparées toujours par le même procédé, c'est-à-dire par action de la solution toluénique de COCl² sur la solution benzénique des chloranilines.

Chloro 4-phénylcarbimide. — S'obtient par l'action de COCl_2 en excès, sur la parachloraniline. Après le départ du benzène et du toluène, il reste un liquide brun qui pique fortement les yeux et qui ne se prend pas en masse, par refroidissement. Il distille sans décomposition, à $115-117^\circ$, sous une pression de 45 mm. Ainsi rectifiée, la chloro 4-phénylcarbimide constitue un liquide incolore, possédant une odeur très irritante et se solidifiant, par refroidissement, sous la forme d'une masse blanche, cristalline, fondant à $30-31^\circ$. Elle correspond à la formule :



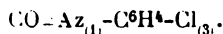
L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, $0^{\text{r}}, 4134$; Az, $34^{\text{cc}}, 8$ à 25° ; pression, $743^{\text{mm}}, 8$ à 26° — soit en centièmes, trouvé : Az, 9,00 — calculé : 9,15.

Chloro 4-phénylcarbamate d'éthyle. — S'obtient en combinant directement, molécule à molécule, la nitro 4-phénylcarbimide avec l'alcool éthylique absolu. La réaction est violente et fortement exothermique. Après refroidissement du mélange, on filtre, s'il y a lieu, et on abandonne la solution alcoolique à l'évaporation spontanée. Il se dépose de longues aiguilles, blanc jaunâtre, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool à 40° bouillant. On obtient ainsi, des lamelles blanches, soyeuses, fondant à 68° , très solubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme froids, un peu moins solubles dans la ligroïne froide, mais davantage dans la ligroïne bouillante, insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante. Ce corps répond à la formule :



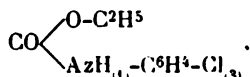
L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, $0^{\text{r}}, 3739$; Az, $24^{\text{cc}}, 05$ à 24° ; pression, $743^{\text{mm}}, 2$ à 24° — soit en centièmes, trouvé : Az, 7,01 — calculé, 7,03.

Chloro 3-phénylcarbimide. — S'obtient par l'action de COCl_2 en excès sur la métachloraniline. Liquide incolore, possédant une odeur irritante, bouillant à $113-114^\circ$, sous une pression de 43 mm., et correspondant à la formule :



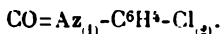
L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, $0^{\text{r}}, 2956$; Az, $24^{\text{cc}}, 4$ à 23° ; pression, $746^{\text{mm}}, 5$ à 23° — soit en centièmes, trouvé : Az, 9,09 — calculé, 9,15.

Chloro 3-phénylcarbamate d'éthyle. — La chloro 3-phénylcarbimide se combine, molécule à molécule, avec l'alcool éthylique absolu, avec dégagement de chaleur, pour donner le chloro 3-phénylcarbamate d'éthyle qui est un liquide visqueux, incolore lorsqu'il est récemment distillé et bouillant à 200-201° sous une pression de 46^{mm},5. Ce corps est peu stable à la pression et à la température ordinaires. Il se décompose rapidement, même dans une atmosphère sèche. Il correspond à la formule :



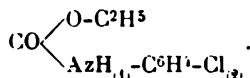
L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},3859 ; Az, 26^{cc},6 à 22° ; pression, 747^{mm},5 à 22° — soit en centièmes, trouvé : Az, 7,64 — calculé : 7,03.

Chloro 2-phénylcarbimide. — S'obtient par l'action de COCl² en excès sur l'orthochloraniline. Ce corps se présente sous la forme d'un liquide incolore, possédant une odeur très irritante et bouillant à 114-115°, sous une pression de 43 mm. De même que ses deux isomères les phénylcarbimides para- et méta-chlorées, il s'altère avec une facilité telle qu'il est impossible de le conserver incolore et limpide, même en tube scellé. Il correspond à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},4097 ; Az, 34^{cc},2 à 24° ; pression, 739^{mm},3 à 24° — soit en centièmes, trouvé : Az, 9,05 — calculé : Az, 9,15.

Chloro 2-phénylcarbamate d'éthyle. — S'obtient facilement, en versant avec précaution une molécule de la carbimide précédente dans deux ou trois fois son volume d'alcool éthylique absolu. La réaction est instantanée et fortement exothermique. Après le départ de l'alcool en excès, il reste un liquide incolore, assez fluide, bouillant sans décomposition à 170-172° sous une pression de 42 mm. Ce corps est assez stable ; il se conserve incolore et limpide, à l'abri de l'humidité ; il correspond à la formule :



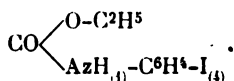
L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},3293 ; Az, 21^{cc},9 à 24° ; pression, 738^{mm},2 à 24° — soit en centièmes, trouvé : Az, 7,20 — calculé : Az, 7,03.

Iodo- et méthoxy-phénylcarbimides.

Ces corps sont inconnus. Nous les avons préparés, toujours par la même méthode, et avec d'aussi bons rendements.

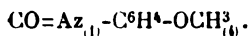
Iodo 4-phénylcarbimide. — S'obtient par l'action de la solution toluénique de COCl_2 , en excès, sur la paraïodaniline dissoute dans le benzène. Après le départ du benzène et du toluène, il reste un liquide brunâtre, qui se prend en masse par refroidissement. Le magma solide, cristallin, ainsi obtenu, possède une odeur assez agréable et fond à $45-46^\circ$. Étant donné sa grande instabilité, il ne nous a pas été possible de le purifier par cristallisation, en vue de l'analyser. En présence de tous les dissolvants habituels, il se décompose avec une extrême facilité, en donnant la carbamide correspondante. Par contre, son uréthane éthylique est très stable, et s'obtient très pur; de sorte que son analyse suffit pour confirmer la constitution de la iodo 4-phénylcarbimide dont il prend naissance.

Iodo 4-phénylcarbamate d'éthyle. — La iodo 4-phénylcarbimide brute est mélangée à deux ou trois fois son poids d'alcool éthylique absolu. La réaction est immédiate. On filtre, après refroidissement, et on abandonne la solution alcoolique à cristallisation par évaporation spontanée. Il se dépose de longues aiguilles, légèrement colorées, de iodo-4-phénylcarbamate d'éthyle, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool à 40° bouillant. Ainsi préparé, ce corps se présente sous la forme de belles aiguilles blanches, fondant à $111-112^\circ$, très solubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme, moins solubles dans la ligroïne froide, mais davantage à l'ébullition, insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante. Il répond à la formule :



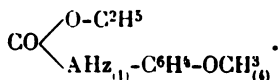
L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, $0^{\text{gr}}, 2735$; Az, $11^{\text{cc}}, 4$ à 17° ; pression, 750 mm. à 17° — soit en centièmes, trouvé : Az, 4.75 — calculé : Az, 4.81.

Méthoxy 4-phénylcarbimide. — S'obtient par l'action de COCl_2 , en excès, sur la paraanisidine. Ce corps se présente sous la forme d'un liquide incolore lorsqu'il est récemment distillé, bouillant à $132-133^\circ$ sous une pression de $38^{\text{mm}}, 5$. Il jaunit rapidement en s'altérant, même dans une atmosphère desséchée par SO^4H^2 . Il correspond à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},2476 ; Az, 20^{cc},95 à 22° ; pression, 739^{mm},2 à 22° — soit en centièmes, trouvé : Az, 9.27 — calculé : Az, 9.39.

Méthoxy 4-phénylcarbamate d'éthyle. — La carbimide précédente, ajoutée goutte à goutte, dans deux ou trois fois son volume d'alcool éthylique absolu, s'y combine molécule à molécule, avec dégagement de chaleur, pour donner le méthoxy 4-phénylcarbamate d'éthyle. La solution alcoolique filtrée, s'il y a lieu, laisse déposer, par évaporation spontanée, de longues lamelles cristallines légèrement jaunes, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool à 40° bouillant. On obtient ainsi de belles aiguilles blanches, fondant à 63-64°, très solubles dans l'éther, le chloroforme, le benzène, froids, difficilement solubles dans la ligroïne froide, plus solubles à l'ébullition, insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante. Ce corps répond à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},3059 ; Az, 20^{cc},15 à 22° ; pression, 743^{mm},6 à 21° — soit en centièmes, trouvé : Az, 7.26 — Calculé : Az, 7.17.

Naphtylcarbimides.

La méthode d'Hentschel, telle que celui-ci l'imagina pour la préparation de la phénylcarbimide, n'est pas applicable à la préparation des naphtylcarbimides. Nous en avons vu les causes dans un mémoire antérieur (1). Jusqu'ici on a recours, pour la préparation de l' α -naphtylcarbimide, qui seule est connue, à l'action de l'anhydride phosphorique sur son uréthane éthylique (2).

La modification que nous apportons à la méthode employée par Hentschel, nous a permis de préparer l' α -et la β -naphtylcarbimides, aussi facilement et avec d'aussi bons rendements que les phénylcarbimides. Pour cela, nous faisons réagir, en excès, une solution de COCl_2 dans le toluène à 20 0/0, sur une solution benzénique des naphtylamines, dans les conditions précitées.

α -naphtylcarbimide. — S'obtient par l'action de COCl_2 , en excès, dissous dans le toluène à 20 0/0, sur l' α -naphtylamine dissoute dans le benzène cristallisable. On obtient, après le départ du benzène et

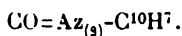
(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 21, p. 537.

(2) *HOFMANN, D. ch. G.*, t. 3, p. 658.

du toluène par distillation dans le vide, un liquide brun, possédant une odeur très irritante, que nous avons identifié avec la naphtyl-carbimide d'Hofmann au moyen du point de fusion de l' α -naphtyl-carbamate d'éthyle qu'il donne par combinaison avec l'alcool éthylique.

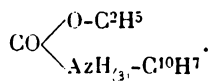
α -naphtylcarbamate d'éthyle. — Nous avons obtenu ce corps par l'action directe de l'alcool éthylique absolu sur l' α -naphtyl-carbimide. Hofmann l'a préparé en faisant agir l' α -naphtylamine sur le chloroformiate d'éthyle. Ce corps, préparé par l'une ou l'autre de ces deux méthodes, se présente sous la forme de petites aiguilles blanches, fondant à 79°.

β -naphtylcarbimide. — Ce corps est inconnu. Nous l'avons préparé par l'action de COCl_2 , en excès, sur la β -naphtylamine. Cristallisé au sein de la ligroïne, il se présente sous la forme de lamelles blanches, très solubles dans l'éther, le benzène, fondant à 55-56°, et répondant à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},2336 ; Az, 17^{cc},15 à 20° ; pression, 744 mm. à 20° — soit en centièmes, trouvé : Az, 8.18 — calculé : Az, 8.28.

β -naphtylcarbamate d'éthyle. — S'obtient par combinaison directe, molécule à molécule, de la carbamide précédente avec l'alcool éthylique absolu. Cristallisé dans l'alcool à 40°, il se présente sous la forme de petites aiguilles blanches, très solubles dans l'éther, le chloroforme, l'alcool à 95°, le benzène, insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante. Ce corps fond à 69° et répond à la formule :



L'analyse nous a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},2670 ; Az, 16^{cc},4 à 20° ; pression, 750^{mm},4 à 20° — soit en centièmes, trouvé : Az, 6.90 — calculé : Az, 6.51.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur P. Cazeneuve.)

**N° 206. — Sur le chloracétate de phényle et ses réactions ;
par M. Albert MOREL.**

Dans les précédentes communications que j'ai eu l'honneur de faire à la Société chimique, j'ai étudié quelques réactions des

éthers phénoliques dérivés de l'oxychlorure de carbone et de l'oxychlorure de phosphore (1). Il m'a paru intéressant de comparer leurs propriétés avec celles des éthers phénoliques dérivant du chlorure d'acétyle monochloré $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{CO Cl} \end{array}$. Ce chlorure est, en effet, le chlorure de l'acide glycolique, qui possède de grandes analogies avec l'acide carbonique.

Je me suis donc préoccupé de rechercher si $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{CO Cl} \end{array}$ se comporte vis-à-vis des phénols comme le font COCl^2 et PhOCl^3 et aussi quelle similitude de réactions il peut y avoir entre le chloracétate et le chlorocarbonate, ou les chlorophosphates des phénols, enfin entre le glycolate de phényle $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{OC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{CO OC}^6\text{H}^5 \end{array}$ et les carbonates et phosphates neutres de phényle.

Préparation des éthers chloracétiques.

L'action des alcools sur le chlorure d'acétyle monochloré ayant déjà été étudiée par Willm, Curtius, Henry, Conrad, Gehring, Hugou-nenq, Schieff, etc., ainsi que l'action des bases sur les chloracétates alcooliques par Willm, Menschutkin, Curtius, etc. Je ne m'occu-perai ici que de l'action des phénols sur le chlorure d'acétyle monochloré.

Le chloracétate de benzénol $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$ a été découvert en 1870 par Prévost (2), qui l'a préparé en chauffant au réfrigérant ascen-dant 1 mol. de benzénol et 1 mol. de $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{CO Cl} \end{array}$. D'après cet auteur, le produit de la réaction, cristallise en fines aiguilles fusibles à 44° douées d'une odeur phénolique et insolubles dans l'eau, la soude, solubles dans les solvants organiques. Prévost a en outre étudié sur ce corps, l'action à 130° en tube scellé de l'alcool ammoniacal.

Cet éther a été préparé par Nencki à partir du phénol, de l'acide chloracétique et de PhOCl^3 .

Reprenant les expériences de Prévost, c'est-à-dire chauffant

(1) Albert MOREL, *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 890; t. 21, p. 491. — CAZE-NEUVE et MOREL, *Bull. Soc. chim.*, t. 19, p. 634 et 767. — BARRAL et MOREL, *Bull. Soc. chim.*, t. 21, p. 723.

(2) PRÉVOST, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 4, p. 379.

1 mol. de benzénol et 1 mol. de $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CO Cl} \end{array}$ au réfrigérant ascendant, j'ai obtenu, après lavage à l'eau sodique du liquide réactionnel, une prise en masse de celui-ci; les cristaux bien lavés et essorés, ont été cristallisés dans l'éther ou dans le benzène. Ils sont incolores, fusibles à 44-45°, ils ont une odeur piquante de produit chloré et aussi de phénol. Ils sont en tout analogues à ceux qu'a décrits Prévost.

Je signale que dans cet éther le phénol et la fonction acide sont assez faiblement unis, beaucoup moins que dans le chlorocarbonate et les chlorophosphates correspondants. Le chloracétate de benzénol est assez peu stable: il ne se conserve bien qu'à l'abri de l'humidité. Exposé à l'air, ou même dans des flacons non hermétiquement clos, au bout de quelques mois, il se saponifie en donnant du phénol et de l'acide monochloracétique. Je montrerai plus loin que plusieurs agents réactionnels déplacent aussi le phénol avec une grande facilité.

Le chloracétate de phényle ne réagit pas sur le phénol; ainsi, en chauffant à 250° en tube scellé $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}_5 \end{array}$ 1 mol. avec 1 mol. de phénol, je n'ai obtenu aucune réaction.

Je me suis cependant demandé si l'on ne pourrait pas préparer le glycolate diphénolique $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}^6\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}_5 \end{array}$ en faisant réagir 2 ou 3 mol. du phénol en même temps sur $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{COCl} \end{array}$. On sait en effet que le chlorocarbonate de phényle (1), et le chlorophosphate diphénolique (2) ne réagissent pas non plus sur le phénol, mais que si l'on fait réagir soit 2, soit 3 molécules de phénol à la fois sur $\text{C}(\text{OCl})_2$ ou sur PhOCl_2 , on obtient des éthers neutres.

J'ai donc chauffé deux molécules de phénol avec une mol. de chlorure d'acétyle monochloré, soit au réfrigérant ascendant, soit en tube scellé à 200°; j'ai obtenu dans tous les cas uniquement l'éthérification d'une seule molécule de phénol, avec formation d'un produit chloré, en quantité théorique.

Ce corps est caractérisé comme étant $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}_5 \end{array}$; il fond à 44-45°. L'analyse du produit provenant de la réaction en tube scellé m'a

(1) Albert MOREL, *loc. cit.*

2) *Ibid.*

donné : matière, 0^{gr},2735 ; AgCl, 0^{gr},2334. — Soit en centièmes, trouvé : Cl, 21.11 — calculé pour $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$: Cl, 20,82.

Cette réaction devait être prévue par la considération de la nature de $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{CO Cl} \end{array}$ qui a deux fonctions chlorures, l'une d'acide, l'autre d'alcool, absolument nettes et différentes entre elles ; si on la compare avec ce qui se passe pour l'éthérification de COCl^2 et de PhOCl^3 , on voit que dans ces deux derniers corps une pareille différence dans les fonctions chlorures n'existe pas et que leur formule semble devoir être symétrique.

Action des alcools sur le chloracétate de phényle.

On sait que les alcools sont sans action sur la fonction chlorure alcoolique et il est facile de prévoir qu'ils ne doivent pas dégager d'HCl si on les chauffe avec $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$; ils ne peuvent ainsi donner

d'éther mixte, comme ils le font avec $\text{CO} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \diagdown \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$ et avec $\text{PhO} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \diagdown \\ \text{OC}^6\text{H}^5 \end{array}$. Néanmoins, en chauffant du chloracétate de phényle

(1 mol.) en tube scellé à 130° avec de l'alcool absolu (2 mol.) pendant 1/4 d'heure, j'ai remarqué qu'il se passait une réaction. Il ne se fait pas trace d'HCl, mais du phénol est mis en liberté. Le poids de phénol que l'on obtient en distillant le produit brut dans le vide montre que, dans ces conditions, tout le chloracétate de phényle a été décomposé. Dans la distillation, on obtient aussi un produit liquide qui passe à 55-60° sous 30 mm. et à 142-145° sous la pression ordinaire. C'est un corps chloré que l'analyse caractérise comme étant du chloracétate d'éthyle : il est formé en quantité presque théorique. L'analyse a donné : matière, 0^{gr},3129 ; AgCl, 0^{gr},3598

— soit en centièmes, trouvé : Cl, 28,45 — calculé pour $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{array}$:

Cl, 28.98. Cette transformation du chloracétate de phényle en chloracétate d'éthyle ne se produit pas seulement en tube scellé à 130°, mais encore à la température d'ébullition de l'alcool ; le poids de phénol formé a montré qu'elle était complète au bout de 3/4 d'heure de chauffe au réfrigérant ascendant.

On peut conclure de là que si la fonction chlorure alcoolique

de $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$ offre une résistance plus grande à l'action de l'alcool que les fonctions chlorures d'acide des corps $\text{CO} \begin{array}{c} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ et $\text{PhO} \begin{array}{c} \text{OC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$; la fonction éther phénolique est par contre beaucoup moins résistante à cette action qu'elle ne l'est dans les chlorocarbonate et chlorophosphate de phényle.

Action des alcoolates alcalins. — Les alcoolates de sodium secs ou en solution dans un excès d'alcool réagissent avec un violent dégagement de chaleur sur le chloracétate de phényle. Mais dans ces réactions, il ne se fait pas de chlorure de sodium; la fonction chlorure alcoolique reste inattaquée; il se fait seulement du phénate de soude et un produit liquide distillant à 142-145° sous la pression ordinaire si l'on a employé l'éthylate de Na, qui présente tous les caractères du chloracétate d'éthyle.

Ce n'est qu'à 130° que l'éthylate de Na sec réagit sur le chloracétate d'éthyle pour donner du glycolate diéthylique $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{OC}^2\text{H}^5 \\ | \\ \text{COO C}^2\text{H}^5 \end{array}$ (1).

Action de l'ammoniaque sur le chloracétate de phényle.

D'après ce que je viens de dire sur l'action des alcools, il est facile de comprendre que pour étudier l'action des bases sur le chloracétate de benzénol, il sera indispensable d'éviter d'opérer en solution alcoolique. L'action des bases produisant en général un dégagement de chaleur, ou s'effectuant à chaud, il s'ensuivrait que l'alcool transformerait l'éther phénolique en éther alcoolique

et que l'on ferait l'étude de l'action des bases sur $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$ par exemple et non sur $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$: ce qui n'est pas le but que l'on se propose.

Il est donc nécessaire d'opérer en solution dans un milieu inactif. L'action d'un courant d' AzH^3 sec, passant dans $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$ fondu est extrêmement violente, il se fait beaucoup de goudrons.

J'ai fait passer un courant d' AzH^3 rigoureusement sec et se dégageant très lentement dans une solution à 20 0/0 de $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$ dans

(1) HENRY, *D. ch. G.*, t. 4, p. 706.

l'éther ; j'ai ainsi obtenu après évaporation de la solution, des cristaux dont une partie se décompose par l'eau en C^6H^5OH et AzH^3 et présente tous les caractères du phénate d'ammoniaque, bien connu, et dont l'autre partie, insoluble dans l'eau, a été reconnue pour être de la monochloracétamide $\begin{array}{c} CH^3Cl \\ | \\ COOC^6H^5 \end{array}$, fondant à 118° .

L'analyse de ces derniers cristaux m'a donné : matière, $0^{gr}, 2256$ — Azote : volume, $28^{cc}, 6$; pression, 748 mm. ; température, 19° — soit en centièmes, trouvé : Az., $14,6$ — calculé : Az., $14,9$.

Cette réaction suffit à montrer que l'action d' AzH^3 sur $\begin{array}{c} CH^3Cl \\ | \\ COOC^6H^5 \end{array}$ commence par déplacer le phénol avant de réagir sur le chlorure alcoolique.

L'action d' AzH^3 en solution dans l'alcool absolu chaud, transforme également le chloracétate de benzénol en chloracétamide avec formation de phénate d'ammoniaque.

L'ensemble de ces réactions soit de l'alcool, soit de l'ammoniaque sur $\begin{array}{c} CH^3Ol \\ | \\ COOC^6H^5 \end{array}$ me permet d'infirmer les résultats que Pré-

vost (1) dit avoir obtenus dans la préparation de l'amine $\begin{array}{c} CH^3AzH^3 \\ | \\ COOC^6H^5 \end{array}$.

Prévost a chauffé 1 mol. de $\begin{array}{c} CH^3Cl \\ | \\ COOC^6H^5 \end{array}$ avec 2 mol. d' AzH^3 alcoolique

en tube scellé à 140° . Il a obtenu à l'ouverture du tube des cristaux peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'eau. Il les a dissous dans l'eau, et fait digérer avec de l'hydrate d'oxyde de plomb pour les séparer d' AzH^4Cl formé ; puis il a précipité l'excès de plomb par SO^4H^2 et par évaporation de la solution aqueuse, il a obtenu des cristaux que l'analyse a caractérisés comme étant $\begin{array}{c} CH^3AzH^3 \\ | \\ COOC^6H^5 \end{array}$.

Une telle préparation, que je n'ai pu répéter, me paraît impossible, en effet :

1° Nous vu que AzH^3 réagit sur la fonction éther phénolique pour donner une amide avant de réagir sur la fonction chlorure alcoolique pour donner une amine ;

2° Nous avons également vu que l'alcool transforme très rapidement à 130° en tube scellé $\begin{array}{c} CH^3Cl \\ | \\ COOC^6H^5 \end{array}$ en $\begin{array}{c} CH^3Cl \\ | \\ COOC^6H^5 \end{array}$;

(1) PRÉVOST, *loc. cit.*

3° Enfin les propriétés du corps décrit par Prévost sont en opposition avec ce que l'on sait d'un corps très voisin, le glycolate

d'éthyle $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{AzH}^3 \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$. Curtius (1) a préparé ce dernier éther, il le

décrit comme un corps peu stable en présence de l'eau et comme ayant une réaction basique. Le glycolate de phényle serait, d'après Prévost, un corps ne se décomposant pas après une dissolution dans l'eau, une digestion avec l'hydrate de plomb, suivie d'addition de SO^4H^2 et une évaporation lente pour faire cristalliser : de plus, ce corps aurait une réaction faiblement acide. Il y a évidemment là une contradiction très apparente.

Je crois donc pouvoir conclure que l'action ménagée de l' AzH^3 , sur $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$ donne de la monochloracétamide $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{COAzH}^2 \end{array}$ et point de glycolate de phényle $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{AzH}^3 \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Cazeneuve.)

N° 207. — Sur les réactions du chloracétate de phényle et du glycolate de phényle ; par M. Albert MOREL.

1° Réactions du chloracétate de phényle (Suite).

Action de l'aniline. — L'action de l'aniline sur le chloracétate de phényle n'a pas lieu à froid, elle a lieu seulement à chaud et elle est assez différente de celle de l'ammoniaque, car elle commence par décomposer la fonction chlorure alcoolique avant la fonction éther phénolique. L'aniline donne naissance à deux produits suivant les quantités réactionnelles et la température de la réaction :

Action ménagée de l'aniline : a) *Préparation du phénylglycolate de phényle* $\begin{array}{c} \text{CH}^2 - \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$. — On chauffe 1 mol. de chlor-

acétate de phényle au bain-marie vers 80° pendant une heure avec 2 mol. d'aniline. La masse cristalline lavée à l'eau pour enlever le chlorhydrate d'aniline se transforme en un liquide jaunâtre qui cristallise dans l'éther ou dans l'alcool froid. Pour obtenir ce corps pur le meilleur moyen est de le dissoudre dans l'alcool froid, puis de le précipiter par addition d'eau. On obtient ainsi de petites paillettes incolores, plus pures que celles obtenues par cristalli-

(1) CURTIUS, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 37, p. 166.

sation, fondant à 82-83°. L'analyse a donné : matière, 0^{gr},2119 — Az : volume, 11^{cc},5 ; pression, 752 mm. ; température, 18° — soit en centièmes, trouvé : Az, 6.29 — calculé : Az, 6.17.

Ce phénylglycocolate de phényle est soluble dans l'alcool froid, l'éther, le chloroforme, le benzène et les acides forts. Lorsqu'on le fait bouillir pendant une heure avec l'alcool, il se transforme en éther éthylique avec mise en liberté de phénol.

J'ai ainsi obtenu du phénylglycocolate d'éthyle, en paillettes fusibles à 56° analogues à celles décrites par Meyer (1). L'analyse a donné : matière, 0^{gr},2889 — Az : volume, 18^{cc},8 ; pression, 756^{mm},5 ; température, 18° — soit en centièmes, trouvé : Az, 7.56 — calculé : Az, 7.81.

b) *Préparation de la phénylglycocolanilide* $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{AzH.C}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{COAzH.C}^6\text{H}^5 \end{array}$. — A

l'ébullition, l'aniline saponifie les deux fonctions de $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$

et donne une amine-amide qui s'obtient en lavant à l'eau froide le produit réactionnel pour enlever le phénate et le chlorhydrate d'aniline, puis en dissolvant le résidu dans l'alcool et en précipitant par l'eau. On obtient ainsi de petites paillettes fusibles à 111-112°, identiques à celles que Meyer (2) a préparées par action de l'aniline

sur $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{COOCl} \end{array}$. L'analyse a donné : matière : 0^{gr},3006 — Az : volume, 32^{cc},5 ; pression, 751 mm. ; température, 18° — soit en centièmes, trouvé : Az, 12.54 — Calculé : Az, 12.3.

Action ménagée de la phénylhydrazine. Préparation du phénylhydrazine-acétate de benzénol $\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{AzH} - \text{AzHC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$. — La phényl-

hydrazine réagit comme l'aniline, mais avec plus d'énergie sur le chloracétate de phényle. Aussi doit-on effectuer la réaction ménagée au bain-marie à 50° pendant un quart d'heure. On obtient alors par cristallisation dans le benzène, puis par solution dans l'alcool froid et précipitation par l'eau, un corps en paillettes incolores fusibles à 93-94°. L'analyse a donné : matière, 0^{gr},2543 — Az : volume, 24^{cc},5 ; pression, 749^{mm},5 ; température, 18° — soit en centièmes, trouvé : Az, 11.18 — calculé : Az, 11.57.

(1) MEYER, *D. ch. G.*, t. 8, p. 1156.

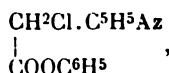
(2) MEYER, *loc. cit.*

Combinaison de la pyridine et du chloracétate de phényle

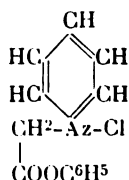
CH_3Cl
 COOC^6H_5 , $\text{C}^5\text{H}_5\text{Az}$. — La pyridine semble ne pas réagir à froid sur le chloracétate de phényle; cependant si on laisse en contact ces deux corps pendant plusieurs jours dans une cloche bien close et bien sèche on obtient formation d'une masse pâteuse contenant de petits cristaux. Ces cristaux sont fort difficiles à purifier; néanmoins, par de nombreux lavages à l'éther anhydre, j'ai fini par les obtenir sous forme d'une poudre blanc jaunâtre. Ce corps est très instable, il se décompose par l'eau avec la plus grande facilité, à l'air humide il est rapidement dédoublé en pyridine et CH_3Cl
 COOC^6H_5 . C'est

donc un corps qu'on ne peut pas obtenir bien pur; ou qui s'altère très facilement. L'analyse a donné : matière, 0^{gr},2807 — Az : volume, 15,2; pression, 755 mm.; température, 19° — soit en centièmes, trouvé : Az, 6.33 — calculé : Az, 5.61.

Je crois donc pouvoir attribuer à ce corps la formule



il résulterait de l'union de 1 mol. de pyridine et de 1 mol. de chloracétate de benzénol :



Je me réserve de décrire plus tard les combinaisons que j'ai obtenues par action de la pyridine sur le chlorure d'acétyle monochloré ainsi que sur divers chlorures d'acides.

Action des phénates alcalins. — J'ai déjà dit que même à 200° le benzénol ne réagit par sur CH_3Cl
 COOC^6H_5 . Il m'a donc paru impossible d'obtenir le glycolate diphenylique par ce procédé. Le phénate de soude réagit très violemment sur CH_3Cl
 COOCl à froid, en donnant CH_3Cl
 COOC^6H_5 en même temps que des goudrons.

Il est sans action à froid sur le chloracétate de benzénol.

Préparation du glycolate neutre de phényle $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$. — J'ai

chauffé progressivement une molécule de $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$ fondu avec une mol. de phénate de Na pur et sec au bain d'huile; jusqu'à 127°, il ne se produit aucun changement dans le mélange. A cette température, une réaction brusque a lieu en s'accompagnant de la formation de produits goudronneux. Le liquide brun résultant est alors lavé à l'eau qui entraîne NaCl, bien séché, puis distillé dans le vide. Sous 30 mm., il passe vers 90° un peu de phénol, puis à 185° il passe un produit incolore qui cristallise par refroidissement.

Ces cristaux purifiés par plusieurs cristallisations dans l'éther, ne contiennent pas de Cl; l'analyse les caractérise comme étant du glycolate de phényle $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}^5 \end{array}$. Matière, 0^{gr},2482; CO², 0^{gr},6655;

H²O, 0^{gr},1144 — soit en centièmes, trouvé : C, 73.2; H, 51.2 — calculé : C, 73.6; H, 5.26.

Le glycolate diphenylique ou phénoxyacétate de benzénol, non encore décrit, est ainsi préparé avec de bons rendements. Il cristallise en fines aiguilles incolores, monocliniques, fondant à 58°. Il cristallise bien, surtout dans le chloroforme et dans un mélange d'alcool et d'éther. J'en ai étudié les propriétés cristallographiques sous la direction de M. le professeur Offret.

2° Réactions du glycolate neutre de phényle.

Action des alcools. — Les alcools à l'ébullition déplacent le phénol qui éthérifie le groupement acide. La fonction éther phénolique liée au groupement alcoolique est beaucoup plus stable et n'est pas transformée par ébullition avec l'alcool éthylique, non plus qu'en tube scellé.

Préparation du phénoxyacétate d'éthyle $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{array}$. — En

faisant bouillir pendant une heure 1 mol. de glycolate neutre de benzénol avec 4 mol. d'alcool éthylique absolu, on obtient saponification de 1 mol. de phénol et un produit qui passe à la distillation dans le vide à 145-150° sous 30 mm. Ce produit est caractérisé

comme étant $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{array}$. L'analyse a donné : matière, 0^{gr},2302;

Co², 0^{gr},5644; H²O, 0^{gr},1527 — soit en centièmes, trouvé : C, 66.85; H, 7.37 — calculé : C, 66.66; H, 6.66.

Cet éther est en tout identique à celui que Fritzche (1) a préparé par action de $C^6H^5OCH^3-COOH$ sur l'alcool et il a bien la constitution que je lui ai attribuée, c'est-à-dire que dans l'action de l'alcool sur le glycolate de benzénol, c'est bien le phénol lié au groupement acide qui a été déplacé. En effet, nous avons vu

combien la fonction éther de $\begin{array}{c} CH^3Cl \\ | \\ COOC^6H^5 \end{array}$ était peu résistante à l'action

de l'alcool; en outre Fritzche (2) et aussi Giacosa (3) et Heintz (4)

ont préparé l'acide $\begin{array}{c} CH^3OC^6H^5 \\ | \\ COOH \end{array}$ qui est un corps parfaitement stable

au sein de l'alcool à l'ébullition.

J'ai trouvé pour le phénoxyacétate d'éthyle comme densité à 17°, 1,1074 (Fritzche donne 1,104 à 17°5); comme point d'ébullition à la pression ordinaire, 250° (Fritzche donne 251°).

Cette action de l'alcool sur le glycolate diphenylique donnant naissance à un éther mixte peut être comparée à la même action sur le carbonate diphenylique, elle est seulement beaucoup plus vive, car l'alcool ne transforme le carbonate double de benzénol en carbonate mixte qu'après plusieurs jours d'ébullition.

Action des bases azotées sur le glycolate de phényle.

Action de l' AzH^3 . — En faisant passer un courant d' AzH^3 sec dans une solution étherée refroidie de $\begin{array}{c} CH^3OC^6H^5 \\ | \\ COOC^6H^5 \end{array}$, j'ai obtenu par

évaporation de l'éther des cristaux qui, lavés à l'eau pour les débarrasser du phénate d' AzH^3 formé, ont été purifiés par cristallisation dans l'alcool froid. Le corps ainsi obtenu est en aiguilles

finies fondant à 101° et se caractérise comme étant l'amide $\begin{array}{c} CH^3OC^6H^5 \\ | \\ COAzH^3 \end{array}$

absolument semblable à celle que Fritzche (5) a préparée à partir

de $\begin{array}{c} CH^3OC^6H^5 \\ | \\ COOH \end{array}$. Cet éther-amide est soluble dans l'alcool bouillant

qui ne l'altère pas.

Action de l'aniline. — A l'ébullition, l'aniline réagit sur le glyco-

(1) FRITZCHE, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 128, p. 276.

(2) FRITZCHE, *loc. cit.*

(3) GIACOSA, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 19, p. 396.

(4) HEINTZ, *Poggendorf Annalen*, t. 109 et 114.

(5) FRITZCHE, *loc. cit.*

late diphénylique et saponifie une molécule de phénol. Le produit de la réaction recristallisé dans l'alcool est formé de fines aiguilles fondant à 99-100°, solubles dans les solvants organiques. Ce corps

est la phénoxyacétanilide $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{OC}^6\text{H}_5 \\ | \\ \text{COAzH.C}^6\text{H}_5 \end{matrix}$, semblable au produit que

Fritzche a obtenu à partir de l'acide phénoxyacétique. L'analyse a donné : matière, 0^{gr},2458 — Az : volume, 12^{cc},8 ; pression, 752 mm. ; température, 19° — soit en centièmes, trouvé : Az, 6.03 — calculé : Az, 6.17.

L'ammoniaque et l'aniline en excès à 200° en tube scellé sont sans action sur la fonction éther phénolique liée au groupement alcoolique du glycolate de benzénol : ces faits montrent une grande

différence entre le glycolate diphénylique $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{OC}^6\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOC}^6\text{H}_5 \end{matrix}$ et le car-

bonate diphénylique $\text{CO} < \begin{matrix} \text{OC}^6\text{H}_5 \\ \text{OC}^6\text{H}_5 \end{matrix}$, ce dernier donne en effet avec facilité une urée symétrique par action d' AzH_3 ou des bases.

En résumé, la comparaison entre les réactions du chlorure d'acétyle monochloré, du chloracétate de benzénol, du glycolate double de benzénol d'une part, de l'oxychlorure de carbone, du chloro-carbonate et du carbonate neutre de benzénol d'autre part nous montrent que ces deux groupes de corps appartiennent à deux classes différentes : les premiers dérivent nettement d'un corps à fonction complexe, les seconds d'un corps symétrique.

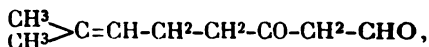
(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Cazeneuve.)

N° 208. — Isomérisation cyclique du méthyl-octanediénol ; par M. Georges LESER.

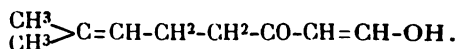
Dans un récent mémoire (1) j'ai étudié l'action de l'acide sulfurique sur le produit de condensation de la méthylhepténone naturelle avec l'éther acétique, l'acétylméthylhepténone : j'ai également soumis le méthyl-octadiénol, c'est-à-dire le produit de condensation de la méthylhepténone avec l'éther formique à cette même action isomérisante, et ce sont les résultats obtenus dans cette réaction qui font l'objet de la présente communication. Le produit de condensation de la méthylhepténone avec l'éther formique peut

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 24, p. 546.

être envisagé comme un corps de fonction aldéhydique, le méthyl-octénonal :



ou bien comme son tautomère, l'alcool secondaire incomplet méthyloctadiénol :



A l'appui de la seconde constitution j'ai signalé (1) la formation d'un produit de condensation avec la méthylaniline, base secondaire : il y a lieu de faire remarquer également que l'anhydride acétique ne donne pas avec ce corps de dérivé diacétique comme cela devrait arriver s'il renfermait le groupement fonctionnel aldéhydique : si l'on fait bouillir, en effet, le méthyloctadiénol avec quatre fois son poids d'anhydride pendant quelques heures, on isole après avoir chassé l'excès d'anhydride, un produit huileux, inodore et incolore, bouillant à 138° sous 13 mm., dont l'analyse a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr}, 1862 ; CO², 0^{gr}, 4585 ; H²O, 0^{gr}, 1408 — soit en centièmes, trouvé : C, 67.15 ; H, 8.40 — calculé pour C¹⁴H¹⁶O³ (monoacétate) : C, 67.34 ; H, 8.17. Le diacétate, dont seul la formation pourrait s'expliquer si le corps primitif était de nature aldéhydique, aurait exigé : C, 60.93 ; H, 7.81. Il n'y a donc pas de doute possible et je suis conduit à admettre la constitution « alcool secondaire », avec laquelle, du reste, les réactions que je vais décrire maintenant sont en complète harmonie.

Oxy-2.8 méthyle-2 octène-7 one-6. — J'introduis 60 gr. de méthyloctadiénol dans 300 gr. d'acide sulfurique à 80 0/0 et j'agite jusqu'à ce que la dissolution soit complète : il ne se fait pas d'échauffement sensible, il y a seulement coloration brune du liquide. Je porte quelques minutes sur un bain-marie bouillant, après quoi je refroidis et j'étends d'eau : l'odeur citronnée a disparu pour faire place à un parfum faible mais très agréable. La dissolution aqueuse est extraite à l'éther ; la couche éthérée lavée à l'eau et au carbonate est distillée au bain-marie, puis au vide. On isole ainsi, quantitativement, de 115 à 117° sous 17 mm. un liquide, qui rectifié à la pression normale passe de 225 à 227° sans décomposition. L'analyse montre que le corps obtenu est un isomère du méthyloctadiénol : matière, 0^{gr}, 2733 ; CO², 0^{gr}, 7020 ; H²O,

(1) *Comptes rendus*, t. 128, p. 371.

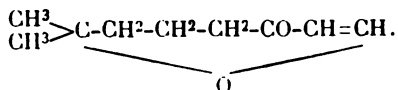
0^{sr},2304 — soit en centièmes, trouvé : C, 70.04; H, 9.37 — calculé pour C⁹H¹⁴O³ : C, 70.13; H, 9.10.

Refroidi au-dessous de 0° ce liquide se prend en une masse cristalline fusible vers —2°,5; il est insoluble dans les alcalis froids, il ne donne plus la réaction caractéristique avec le perchlorure de fer, il est indifférent au mélange chromique mais décolore instantanément le permanganate dilué ainsi que le brome en solution chloroformique. L'action isomérisante de l'acide sulfurique a donc certainement détruit l'un des groupements fonctionnels du corps primitif.

Oxime de l'oxyde cétonique. — Afin de rechercher quelle était la fonction qui avait résisté à l'acide sulfurique j'ai fait réagir le produit décrit plus haut sur l'hydroxylamine et dans ces conditions j'ai obtenu une huile bouillant à 150-151° sous 18 mm. qui par refroidissement s'est prise en une masse cristalline : de sa dissolution dans la ligroïne bouillante il se dépose de fines aiguilles solubles dans les alcalis, fusibles à 90-91° et répondant à la composition d'une monoxime : (I) matière, 0^{sr},2759; CO², 0^{sr},6475; H²O, 0^{sr},2291 — (II) matière, 0^{sr},2419; P., 747 mm.; T., 20°,5; Az, 17^{cc},7 — trouvé : C, 63.82; H, 9.22; Az, 8.20 — calculé pour C⁹H¹⁵AzO² : C, 63.9; H, 8.87; Az, 8.28.

Acétate de l'oxime. — Traitée à l'ébullition pendant quelques heures par l'anhydride acétique, l'oxime a été transformée en un dérivé bouillant à 158-160° sous 20 mm., point d'ébullition qui exclut immédiatement l'hypothèse de la formation d'un nitrile, lequel aurait dû bouillir plus bas que l'oxime elle-même. L'analyse a donné : (I) matière, 0^{sr},2600; CO², 0^{sr},6000; H²O, 0^{sr},1981 — (II) matière, 0^{sr},3025; P., 749 mm; T., 19°,3; Az, 18^{cc},4 — soit en centièmes, trouvé : C, 62.93; H, 8.46; Az, 6.86 — calculé pour C⁹H¹⁴AzO²(CO.CH³) : C, 62.56; H, 8.06; Az, 6.63.

Il s'est donc formé un dérivé monoacétique d'oxime, ce qui me permet de rejeter du même coup l'hypothèse d'une aldéhyde cyclique qui aurait dû me conduire à un nitrile et celle d'un alcool cétonique qui aurait dû donner un dérivé diacétylé. L'isomère du méthylcétadiénol possède donc un groupement fonctionnel cétonique; le deuxième atome d'oxygène qu'il renferme n'a pas de propriétés actives. La constitution qui répond le mieux à ces constatations est celle d'un oxyde cétonique incomplet :



La réfraction moléculaire m'a donné des résultats qui viennent pleinement confirmer la constitution que je propose :

$$D \frac{13}{4} = 1,0183,$$

$$n_D = 1,4942,$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{D} = 44,02.$$

Calculé pour l'oxyde cétonique avec une = 43,95.

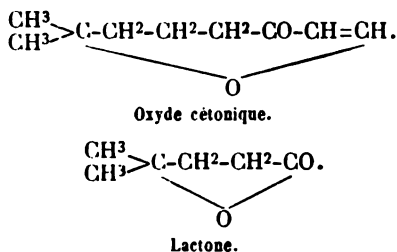
Oxydation de l'oxyde cétonique. — Conformément à la méthode de G. Wagner j'ai tout d'abord tenté de faire un glycol par fixation de deux OH sur la double liaison, en traitant l'oxyde par une solution froide de permanganate à 1 0/0. J'ai ainsi obtenu quelques milligrammes d'un corps neutre à point de fusion élevé dont il n'a pas été possible de faire l'analyse en raison de la quantité trop minime que j'avais à ma disposition. Dans la liqueur alcaline j'ai trouvé, par contre, un acide dont j'ai entrepris l'étude. Pour l'obtenir voici comment il convient d'opérer : 31 grammes d'oxyde sont émulsionnés avec un litre d'eau, puis, peu à peu, on ajoute en chauffant au bain-marie et en agitant constamment 2,400 gr. d'une solution à 2 0/0 de permanganate. Au bout de 2 heures je filtre, je lave à l'eau le précipité d'oxyde de manganèse et j'évapore les eaux alcalines aussi loin que possible. Enfin j'acidifie et j'extrais à l'éther un produit liquide, bouillant à 204-206° sous pression normale : matière, 0^{gr}, 2832; CO², 0^{gr}, 6527; H²O, 0^{gr}, 2268 — soit en centièmes, trouvé : C, 62.98; H, 8.90 — calculé pour C⁶H¹⁰O² : C, 63.15; H, 8.77.

Le produit ainsi rectifié est plus lourd que l'eau dans laquelle il se dissout rapidement : mais si l'on vient à chauffer la solution, elle se trouble et redevient limpide par refroidissement. L'addition de carbonate de potasse ne donne lieu à aucune effervescence mais provoque la séparation du corps primitif. Ces diverses propriétés indiquent nettement la nature lactonique de cette substance, qui par son point d'ébullition s'identifie avec l'anhydride de l'acide oxyisocaproïque bouillant à 206°, décrit par plusieurs auteurs et notamment par Bredt (1).

La constitution de la lactone établie depuis longtemps confirme celle de l'oxyde cétonique que j'ai donnée plus haut : l'oxydation permanganique provoque la rupture de la molécule entre le car-

(1) *Ann. de Liebig*, t. 208, p. 55.

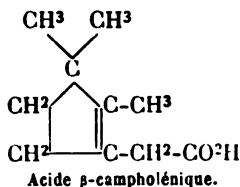
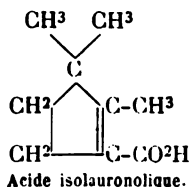
bonyle et le méthylène qui le précède; ce dernier est oxydé, puis se soude au carbone quaternaire par l'intermédiaire de l'oxygène-oxyde :



(Laboratoire de chimie générale, Faculté des sciences de Lyon.)

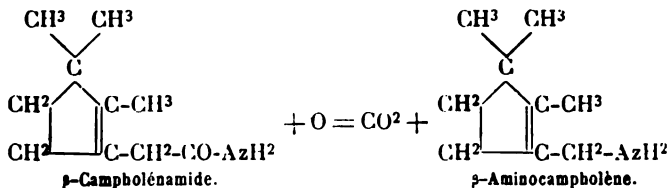
N° 209. — Sur les aminocampholènes; par MM. E. E. BLAISE et G. BLANC.

Si l'on adopte pour le camphre la formule de constitution proposée par M. Bouveault, on voit que les acides isolauronique et β -campholénique doivent présenter entre eux la relation suivante :



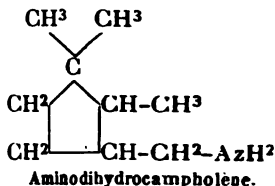
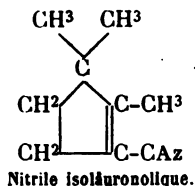
Comme la constitution de l'acide isolauronique semble établie avec certitude, alors que celle de l'acide β -campholénique est encore douteuse, il y avait intérêt à vérifier la relation précédente.

Or, par réduction du nitrile isolauronique, l'un de nous (1) a obtenu un dihydroaminocampholène; si la relation prévue est exacte, l'aminocampholène qui correspond à ce dérivé dihydrogéné doit résulter de l'action de l'hypobromite de potassium sur la β -campholénamide



(1) G. BLANC, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 21, p. 323.

et se transformer, par hydrogénation en une base identique à celle qui dérive du nitrile isolauronolique



Nos recherches ont porté simultanément sur l' α et la β -campholénamide que nous avons réussi à transformer en les aminocampholènes correspondants ; malheureusement, nous n'avons pu, jusqu'ici, hydrogéner ces derniers. La réduction au moyen du zinc et des acides chlorhydrique ou iodhydrique étendus, du sodium et des alcools éthylique ou amylique bouillants conduit, en effet, non pas à l'aminodihydrocampholène, mais à une base dont le point d'ébullition est beaucoup plus élevé et qui résulte du doublement de la molécule primitive. Enfin, l'acide iodhydrique bouillant, en présence du phosphore, ne réduit pas davantage l' α -aminocampholène, mais le dédouble en iodure d'ammonium et un carbure probablement identique au campholène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les amides α et β -campholénique ont été préparées, ainsi que l'a indiqué M. Béhal, par déshydratation de la camphoroxime au moyen du chlorure d'acétyle et à froid pour la première, ou de l'acide chlorhydrique, à chaud, pour la seconde, puis hydratation fractionnée des nitriles ainsi obtenus, au moyen de la potasse alcoolique. Ces amides ont été purifiées par cristallisation dans l'eau, pour le dérivé β et dans l'alcool étendu pour l'amide α .

L'état physique des amides présente une grande importance au point de vue du rendement en aminocampholène ; il importe de les obtenir dans le plus grand état de division possible. On fait donc des cristallisations troublées, on essore l'amide, on la sèche et on la pulvérise très finement avant de la soumettre à l'action de l'hy-pobromite.

D'autre part, et pour la même raison, on ne doit opérer que sur de faibles quantités de produit. On répartit donc l'amide, par fractions de 5 grammes, dans une série de matras. On prépare alors une solution étendue de potasse en mélangeant 20 cc. de lessive de potasse ($D = 1,38$) et 80 cc. d'eau ; 10 cc. de cette solution sont versés dans chaque matras que l'on agite vivement, de manière à humecter complètement l'amide. Enfin, on prépare la

solution d'hypobromite en mélangeant 95 cc. de lessive de potasse et 250 cc. d'eau et ajoutant à la liqueur, peu à peu et en refroidissant, 16 cc. de brome ; on répartit alors cette solution dans les matras, à raison de 35 cc. par matras et on agite vivement à chaque addition. La liqueur, d'abord jaune, se décolore rapidement et il se produit une notable élévation de température. On abandonne la réaction à elle-même pendant 24 heures, mais on a soin d'agiter fréquemment pour mélanger au liquide aqueux la couche huileuse qui se rassemble peu à peu à sa surface.

L'opération qui vient d'être décrite est assez délicate ; il convient d'employer exactement les proportions que nous avons indiquées et, bien qu'une partie de l'amide reste inattaquée, il ne faut pas chercher à améliorer le rendement en augmentant la quantité d'hypobromite, car l'aminocampholène formé est attaqué à son tour par le réactif. La réaction doit d'ailleurs être effectuée à froid, car si l'on chauffe au bain-marie, même sans dépasser la température de 70°, la base obtenue est beaucoup moins pure et difficile à purifier.

Lorsque l'oxydation est terminée, on réunit le contenu des divers matras et l'on épuise trois fois le mélange au moyen de l'éther. Les solutions éthérées sont réunies et agitées avec une solution très étendue d'acide chlorhydrique ; on décante la liqueur aqueuse et l'on épuise une seconde fois la solution éthérée au moyen de l'acide chlorhydrique étendu. Les liqueurs acides qui renferment la base à l'état de chlorhydrate sont réunies et épuisées cinq fois à l'éther afin d'éliminer les impuretés qu'elles retiennent énergiquement. La solution aqueuse est alors additionnée de potasse solide jusqu'à ce que la base mise en liberté se sépare nettement sous forme d'une couche huileuse surnageante qu'on enlève par épuisement à l'éther. La solution éthérée est enfin séchée sur la potasse fondue, pendant 12 heures.

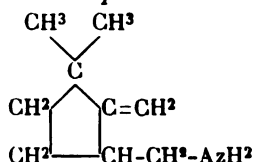
La base ainsi obtenue doit être encore purifiée ; dans ce but, la solution éthérée est additionnée d'éther absolu, anhydre, et saturée d'acide chlorhydrique gazeux, sec. Le chlorhydrate, presque insoluble, se précipite. On le recueille par essorage et on le lave à l'éther absolu ; enfin, on le redissout à chaud dans une très petite quantité d'alcool absolu, puis on le précipite par addition d'éther anhydre. Il est alors très bien cristallisé et pur ; on en régénère la base, qu'on sèche sur la potasse fondue et qu'on distille.

Les liqueurs éthérées qui ont été traitées par l'acide chlorhydrique étendu pour en extraire la base donnent, par distillation, un résidu huileux. Celui-ci est dissous dans une petite quantité

d'alcool absolu et la solution est additionnée d'éther de pétrole; dans ces conditions, l'amide inattaquée cristallise; on la sépare par essorage. La liqueur mère, distillée, donne un nouveau résidu qu'on entraîne par un courant de vapeur d'eau; on obtient ainsi une très faible quantité d'un liquide huileux qui possède l'odeur du nitrile isolauronolique, mais qui n'a pu être caractérisé comme tel.

Le rendement en aminocampholène atteint environ 15 0/0 du rendement théorique dans le cas de l'isomère α ; il est plus faible pour l'isomère β .

α -Aminocampholène $C^9H^{17}Az$.



Cette base, qui dérive de l' α -campholénamide, constitue un liquide incolore, mobile et réfringent. Elle possède une odeur ammoniacale et bout à 185° sous la pression atmosphérique. Sa densité à 15° est de 0,8795 et son indice de réfraction a pour valeur $n_D = 1,4797$. On en déduit, pour sa réfraction moléculaire, la valeur $N_D = 44,88$, le chiffre calculé étant 45,23. Son analyse a donné : substance, 0^{gr},2152; CO_2 , 0^{gr},6088; H_2O , 0^{gr},2368 — soit en centièmes, trouvé : C, 77,04; H, 12,23 — calculé : C, 77,69; H, 12,23.

Chlorhydrate. — On l'obtient en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution de la base dans l'éther absolu. On le purifie par dissolution dans une petite quantité d'alcool absolu et précipitation au moyen de l'éther anhydre. Ce sel cristallise en petits prismes; il est très soluble dans l'eau et même dans l'acide chlorhydrique. Il fond à 253° en noircissant. Son analyse a donné : substance, 0^{gr},2013; $AgCl$, 0^{gr},1640 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 20,15 — calculé : Cl, 20,22.

Chloroplatinate. — On le prépare en ajoutant du chlorure de platine à la solution chlorhydrique de la base. C'est un précipité amorphe, jaune clair, sensiblement insoluble dans l'eau et l'alcool. Son analyse a donné : substance, 0^{gr},3295; Pt, 0^{gr},0940 — soit en centièmes, trouvé : Pt, 28,52 — calculé : Pt, 28,34.

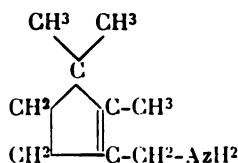
Il est à remarquer que le chloraurate de cette base ne peut être préparé que par précipitation, car dès qu'on cherche à le faire recristalliser dans l'eau chaude, il se décompose avec dépôt d'or métallique.

Picrate. — On l'obtient en ajoutant la base à une solution d'acide picrique dans l'alcool étendu. Ce dérivé fond à 219° en se décomposant et cristallise en aiguilles jaunes.

Oxamide $C^9H^{15}-AzH-CO-CO-AzH-C^9H^{15}$. — Pour préparer ce corps, on dissout la base, employée en léger excès, dans un peu d'alcool absolu et on ajoute l'oxalate d'éthyle. Il se produit un échauffement très notable et on termine la réaction en chauffant quelques instants au bain-marie. On ajoute goutte à goutte de l'eau, jusqu'à louche, et l'oxamide cristallise par refroidissement. Ce corps se présente sous forme d'aiguilles fusibles à 131°.

Urée $C^9H^{15}-AzH-CO-AzH^2$. — On la prépare en traitant le chlorhydrate de l' α -aminocampholène par le cyanate de potassium en solution aqueuse. On chauffe au bain-marie et on voit bientôt se séparer une couche huileuse. On évapore à sec, on reprend le résidu par le benzène bouillant et on filtre. La liqueur, additionnée d'éther de pétrole léger laisse cristalliser l'urée. Ce dérivé forme des lamelles nacrées fusibles à 119-120°.

β -Aminocampholène.



Cette base se prépare au moyen de la β -campholénamide. Elle est très semblable à l'isomère α et bout comme ce dernier à 185°. Sa densité à 15° est de 0,8778 et elle a pour indice de réfraction $n_D = 1,4770$; on en déduit pour sa réfraction moléculaire la valeur $N_D = 44,83$; calculé : 45,23. Son analyse a donné : substance, 0^{gr},2201; H²O, 0^{gr},2443; CO², 0^{gr},6250 — soit en centièmes, trouvé : C, 77,43; H, 12,33 — calculé : C, 77,69; H, 12,23.

Chlorhydrate $C^9H^{17}Az.HCl$. — Ce corps, préparé comme l'isomère α , cristallise en longues aiguilles et fond à 194-195° sans se décomposer. — Il est très soluble dans l'eau. Son analyse a donné : substance, 0^{gr},2583; AgCl, 0^{gr},2104 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 20,11 — calculé : Cl, 20,22.

Chloroplatinate $(C^9H^{17}Az)_2PtCl_6H^2$. — Analogue au chloroplatinate de la base α et présentant la même insolubilité. Son analyse a donné : substance, 0^{gr},4031; Pt, 0^{gr},1138 — soit en centièmes, trouvé : Pt, 28,23 — calculé : Pt, 28,34.

Picrate $C^9H^{17}Az.C^6H^3Az^3O^7$. — Ce dérivé cristallise en aiguilles jaunes et fond à 228-229° en se décomposant.

L'*oxamide* $[C^9H^{16}Az-CO]^2$ cristallise en aiguilles lamelleuses fusibles à 111-112°; enfin, l'*urée* $C^9H^{15}-AzH-CO-AzH^2$, préparée comme celle qui correspond à la base α , fond à 108-109°.

Bien que l'hydrogénation des aminocampholènes ne nous ait pas encore conduit à des résultats certains, nous nous proposons de poursuivre ce travail.

N° 210. — Action de l'eau oxygénée sur l'urine. Origine de l'acétone; par M. S. COTTON.

J'ai indiqué précédemment (*Lyon, méd.*, septembre 1897, et *Bull. de la Soc. de pharm. de Lyon*) que l'eau oxygénée dégage une partie de son oxygène, en agissant à froid sur l'urine, si cette dernière est contaminée par des micro-organismes.

Cette action, très sensible, peut être utilisée en médecine et en bactériologie, ainsi que je l'ai montré.

Aujourd'hui, je m'occuperai spécialement de l'action sur ce liquide de l'eau oxygénée à chaud.

Lorsqu'on soumet l'urine à la distillation dans une série de trois flacons dont le premier n'est pas refroidi, on retient dans celui-ci la plus grande partie du liquide, et la totalité de l'acétone se trouve dans le second flacon, soigneusement refroidi dès que le dixième du volume de l'urine s'y est condensé.

Voilà pour l'urine à l'état naturel.

Si, maintenant, au résidu de cette distillation d'où l'acétone a été totalement extraite, on ajoute de l'eau oxygénée pour reprendre l'opération, on s'aperçoit qu'une nouvelle quantité d'acétone, et ordinairement beaucoup plus abondante que la première, passe à la distillation.

De plus, avec le dispositif que j'ai adopté, on observe un fait important.

Le premier flacon non refroidi et qui, pendant toute la durée de l'opération est resté à une température voisine de 100°, retient avec opiniâtreté une proportion notable d'un corps *cétonique* entraîné par la vapeur d'eau, et qui ne peut être de l'acétone ordinaire dont le point d'ébullition est à 56°.

Ce corps donne de l'iodoforme dans les mêmes conditions que l'acétone. Il existe dans certaines urines. Je m'occupe de savoir s'il résulte de la polymérisation de l'acétone ordinaire ou de la formation d'acétones composées sous l'influence des oxydants, car

certaines substances, telles que la glycérine et l'acide citrique en donnent abondamment.

Parmi les corps ternaires et quaternaires qui servent à l'alimentation, tous en donnent plus ou moins, à l'exception de ceux dont la composition trop simple, tel que l'acide oxalique, ne contiennent pas la molécule acétonique.

Les produits accessoires qui accompagnent l'acétone sont variables avec les conditions de l'expérience, la proportion de l'eau oxygénée et la durée du contact, mais ordinairement sont représentés par des aldéhydes.

Je diviserai en quatre catégories les substances soumises à l'expérience.

1° *Hydrocarbures et corps ternaires.*

Acide citrique.	Sucres saccharose.
— tartrique.	— galactose.
Gommes.	— glucose.
Glycérine.	— mannite.

qui, tels que l'acide citrique et la glycérine, donnent en abondance de l'acétone et des produits *cétoniques*. L'acide tartrique moins. Le sucre de canne peu au début, mais davantage dès que la molécule est ébranlée. Les gommes et la galactose moyennement. C'est la mannite qui en donne le moins.

2° *Huiles et corps gras.*

Peu d'acétone et beaucoup d'acroléine.

3° *Albuminoïdes.*

Fibrine.	Caséine.
Globuline.	Gélatine.
Sérine.	Peptone.

donnent beaucoup d'acétone et d'aldéhyde benzoïque.

La peptone plus que les autres.

4° *Liquides physiologiques.*

Liquide amniotique.	Sang.
Lait.	Urine.

qui tous à l'état naturel contiennent peu ou beaucoup d'acétone.

Le liquide amniotique en donne peu, ainsi que le lait. Le sang en contient moins que l'urine.

Avec l'eau oxygénée, l'acétone augmente considérablement, et les produits accessoires sont en rapport avec la composition de chaque liquide.

Tous les oxydants agissent dans le même sens avec des résultats différents et plus ou moins compliqués selon leur énergie. Mais l'eau oxygénée se prête mieux que les autres à ce genre d'étude, car elle donne des produits moins nombreux et mieux définis.

De ce qui précède nous pouvons donc conclure que l'acétone fait partie de tous les liquides de l'économie; qu'elle est produite par oxydation aussi bien des principes *ternaires* que des principes *quaternaires*, base de l'alimentation; que l'acide benzoïque qui se retrouve dans l'urine, uni au glycolle, à l'état d'acide hippurique, et qui fait également partie de la molécule de l'acide urique, provient uniquement des aliments azotés. Sa formation est surtout facilitée par leur transformation en peptone.

L'acétone existe même dans les gaz de la respiration, surtout après le repas. Pour s'en convaincre, il suffit de les faire passer pendant une heure dans un appareil à cinq boules contenant un peu d'eau distillée; les réactifs en indiquent facilement la présence.

Je crois avoir établi par ce qui précède, que les albuminoïdes ne sont pas les seuls corps fournissant l'acétone de l'économie, et que les substances ternaires y concourent pour leur part.

Si l'on ne peut assimiler d'une manière absolue l'action de l'eau oxygénée réagissant dans un ballon, aux oxydations qui se passent au sein de l'organisme, on est bien forcé d'admettre que l'oxygène des globules agit tout autrement que l'oxygène libre.

Or, l'eau oxygénée, par son action lente et progressive, comparée aux autres oxydants, tels que les acides chromique, nitrique et les permanganates est incontestablement celui qui se rapproche le plus dans son action de l'oxygène des globules.

Ces divers points essentiels étant établis, voyons quelle est la signification de l'acétone dans l'urine :

Pour celle des malades qui est soumise à l'analyse, il est souvent difficile d'en tirer des conclusions utiles à la thérapeutique, les conditions dans lesquelles elle est recueillie n'étant pas toujours régulières.

C'est pour cela que les principales expériences ont été faites sur mes propres urines prises à des heures déterminées.

Le dosage par liqueur titrée ne m'a jamais paru assez sûr, car dans l'urine, plusieurs principes peuvent influencer ce dosage.

J'ai donc pris pour terme de comparaison le poids de l'iodoforme produit (1).

Ce dosage par pesée peut facilement s'effectuer sur 250 cc., et même 125 cc., en se servant du dispositif dont j'ai parlé au commencement de cet article.

RÉSULTATS OBTENUS (moyenne de 10 analyses).

1° Urine prise entre 11 et 16 heures après le repas et abstinence de toute boisson (volume émis 255 cc.) :

Iodoforme obtenu, par litre.....	0 ^{gr} ,005
Produits cétoniques ou cétones	0

2° Après le repas et heures qui suivent (volume 1140 cc.) :

Iodoforme, par litre.....	0 ^{gr} ,015
Cétones.....	0

L'écart entre chaque analyse n'a pas dépassé 1 milligramme en plus ou en moins.

Le jeûne a donc pour effet de diminuer l'acétone.

L'altération de l'urine et son exposition à l'air ne la font pas complètement disparaître, mais en atténuent considérablement la teneur.

Chez les diabétiques.

1° Sucre 22^{gr},20 par litre (3 lit. par jour) :

Iodoforme obtenu, par litre.....	0 ^{gr} ,011
Cétones.....	0

Après 8 jours d'exposition à l'air et altération, cette même urine a donné :

Iodoforme, par litre.....	0 ^{gr} ,0142
Cétones.....	0

2° Sucre 13^{gr},32 par litre (1,5 lit. par jour) :

Iodoforme, par litre.....	0 ^{gr} ,03
Cétones.....	traces

A eu le coma diabétique il y a 2 ans.

3° Sucre 59^{gr},25 par litre (2,5 lit. par jour) :

Iodoforme, par litre.....	0 ^{gr} ,225
Cétones.....	traces sensibles

(1) La pesée se fait ainsi. Deux filtres exactement tarés sur les plateaux d'une balance de précision sont emboîtés pour recevoir et laver l'iodoforme. Les eaux sont agitées avec de l'éther pour recueillir les traces qui auraient échappé. Si l'éther évaporé spontanément laisse un résidu il est ajouté. Les

Chez ces malades l'acétone est ordinairement plus abondante qu'à l'état sain, mais elle peut continuer à se produire après l'émission, ce dont il faut tenir compte.

L'eau oxygénée y fait apparaître en abondance de l'acétone et des produits cétoniques tant qu'il reste du sucre.

Chez les enfants.

1° Enfant de 2 ans; légère bronchite, mange peu :

Iodoforme, par litre.....	traces
Cétones.....	0

2° Enfant de 1 mois; nourri au lait de chèvre :

Iodoforme, par litre.....	0 ^{gr} ,003
Cétones.....	traces

3° Enfant de 10 jours; nourri au sein :

Iodoforme, par litre.....	0 ^{gr} ,18
Cétones.....	très sensibles

4° Enfant de 5 mois 1/2; chétif, ayant la coqueluche, nourri au lait :

Densité de l'urine.....	1009
Urée, par litre.....	14,87

5° Enfant de 5 jours; nourri au sein :

Iodoforme.....	sensible à l'odeur seulement
Cétones.....	id.

Malgré la faiblesse de sa composition, cette urine donne de l'iodoforme sensible à l'odorat seulement, mais des traces notables de produits cétoniques.

Dans tous ces cas l'eau oxygénée a fait apparaître les produits cétoniques sans augmenter sensiblement l'acétone.

Chez l'enfant comme chez l'adulte, l'abondance de l'acétone est compatible avec un bon état de santé.

Résumé.

1° L'acétone est un produit normal de l'économie ainsi que plusieurs auteurs l'ont déjà soutenu.

filtres complètement essorés dans du buvard sont séparés, repliés et reportés sur les plateaux à l'air libre. La pesée est suivie de 5 en 5 minutes jusqu'à ce que trois pesées consécutives ne donnent pas de différence sensible. Les poudres non volatiles desséchées en petite quantité à l'air libre retiennent en moyenne 4 0 0 d'humidité. Je déduis seulement 3 0/0 afin de tenir compte de la petite déperdition qui aurait pu se produire.

2° Elle prend naissance par oxydation, aussi bien des substances *ternaires* que *quaternaires* entrant dans l'alimentation.

3° Elle existe dans tous les liquides de l'organisme en quantité plus ou moins grande.

4° L'urine en contient plus que les autres.

5° On la rencontre également dans les gaz de la respiration.

6° L'urine des diabétiques en contient, en général, une plus forte dose, mais son abondance n'est pas incompatible avec un bon état relatif de santé.

7° Les nouveau-nés peuvent, dans certains cas, en fournir autant que les diabétiques, sans que pour cela leur santé soit altérée.

8° L'acétone diminue à l'état de jeûne et augmente après le repas.

9° L'altération de l'urine et son exposition à l'air la font diminuer chez l'homme sain sans la faire disparaître complètement. Chez les diabétiques, au contraire, elle augmente, car elle se produit après l'émission aux dépens du sucre.

10° L'urine normale peut contenir, outre l'acétone ordinaire, des produits cétoniques capables de donner de l'iodoforme dans les mêmes conditions.

11° Ces produits cétoniques se forment en abondance, en même temps que l'acétone, par l'action de l'eau oxygénée et au dépens des déchets organiques incomplètement brûlés.

12° L'acide benzoïque et ses dérivés prennent naissance exclusivement aux dépens des aliments azotés.

N° 211. — Appareil à doser l'acide carbonique dans les eaux minérales; par M. A. HELD.

Au cours d'un travail fait sur les eaux minérales de la région des Vosges, j'ai été amené à faire, naturellement, le dosage de l'acide carbonique, libre ou combiné, existant dans ces eaux.

Le procédé classique consiste à fixer l'acide carbonique par un lait de chaux *pure*, à décanter sur un filtre le liquide clair, aussi rapidement que possible, puis à décomposer par un acide, dans l'appareil même, le carbonate de chaux, après y avoir ajouté le filtre ayant servi à séparer le liquide clair.

L'acide carbonique dégagé, à froid d'abord, puis à chaud, est recueilli après dessiccation, et pesé dans les appareils à absorption ordinaires.

Ce procédé est sujet à plusieurs critiques :

1° Pour une eau peu chargée en acide carbonique, ou pauvre en

bicarbonates, il est nécessaire d'opérer sur un volume assez considérable de liquide, ce qui nécessite l'emploi de ballons de dimensions souvent exagérées, ou celui d'un nombre variable de ballons, ce qui est d'autant plus gênant que pour les eaux gazeuses, le prélèvement de l'échantillon destiné à ce dosage ne peut se faire qu'à la source.

2° La filtration à l'air libre, surtout dans un laboratoire, d'un liquide renfermant un excès de chaux, ne peut s'opérer, quelle que soit la rapidité de l'opération, sans qu'il y ait absorption d'acide carbonique, ce qui tend à majorer les résultats obtenus.

3° Enfin la présence du lait de chaux en excès, indispensable cependant, tend à ralentir encore la filtration et à prolonger le contact du liquide avec une atmosphère chargée d'acide carbonique.

Nous avons cherché à remédier à ces divers inconvénients, en rendant la filtration automatique d'abord, puis indépendante de l'atmosphère extérieure.

L'appareil suivant nous a permis de réaliser ce double but.

Un ballon A, de un à deux litres de capacité suivant les besoins, reçoit une quantité déterminée (pesée ou mesurée) de l'eau à analyser, de façon à être rempli jusqu'à la naissance du col environ. On y ajoute un excès de lait de chaux exempt de carbonate, et un peu de chlorure de calcium, s'il y a des bicarbonates.

Le ballon est rempli avec de l'eau distillée *bouillie* jusqu'aux deux tiers du col, bouché à l'aide d'un bouchon de caoutchouc traversé par un tube de sûreté renfermant un peu de potasse pour éviter l'accès de l'acide carbonique de l'air.

Après quelques jours de contact à froid, de quelques heures à peine à la température du bain-marie, tout l'acide carbonique est fixé à l'état de carbonate de chaux qui se dépose avec d'autres sels insolubles.

Après refroidissement et clarification du liquide, on adapte sur le col du ballon un bouchon muni des ajutages suivants :

1° Un tube de dégagement, B, coudé à angle droit, et destiné ultérieurement au départ de l'acide carbonique qu'il amène aux appareils de dessiccation et d'absorption.

2° Un tube à robinet muni d'un entonnoir à la partie supérieure, C, destiné à l'introduction de l'acide devant décomposer le carbonate de chaux.

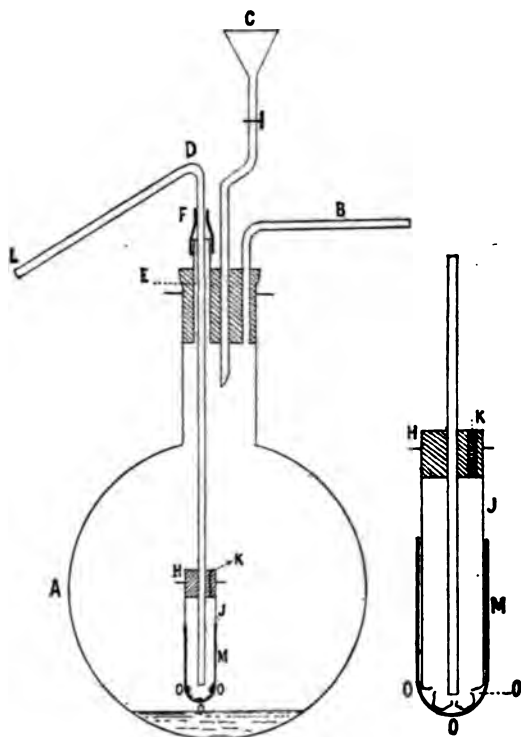
3° Enfin un tube D, servant à la fois de siphon et de support pour le filtre.

Ce tube glisse à frottement doux, dans un tube E, un peu plus

large, auquel il est relié par un ajutage en caoutchouc F, ce qui permet de l'élever ou de l'abaisser à volonté.

A sa partie inférieure, ce tube-siphon s'engage dans un bouchon H, sur lequel est fixé un tube à essai J, de 20 mm. de diamètre environ, et dont la partie inférieure est munie de deux ou trois orifices soufflés à l'intérieur, O, et permettant l'accès, à l'intérieur du tube, du liquide extérieur.

Ces orifices sont recouverts, ainsi que 12 à 15 centimètres de hauteur du tube, par un manchon filtrant M, en papier, qu'on trouve



aujourd'hui dans le commerce, et de tous calibres. Le bouchon H est muni d'une rainure K, faite à la lime, et destinée à laisser passer les gaz emmagasinés dans le tube-filtre.

Le fonctionnement de l'appareil est des plus simple : le ballon étant garni comme il est dit plus haut, et le précipité une fois déposé, on remplace le bouchon provisoire par le bouchon muni de ses ajutages, en ayant soin de relever le plus haut possible le tube-siphon D, porteur du filtre M. A l'aide d'un tube en caoutchouc,

on amorce le siphon en L, en ayant soin de laisser rentrer par le tube B de l'air privé d'acide carbonique. A mesure que le niveau du liquide baisse dans le ballon, on enfonce de plus en plus le tube D dans sa glissière F, et cela jusqu'au moment où on sera arrivé au bout de la course et que presque tout le liquide clair aura passé par le siphon.

A ce moment on bouchera l'extrémité L, on mettra le tube de dégagement B en communication avec les appareils à absorption, et par le tube à entonnoir C on laissera couler de l'acide sulfurique dilué pour décomposer le carbonate. L'opération se terminera à chaud, et on expulsera les dernières portions d'acide carbonique en faisant passer par le tube D un courant d'air pur.

Cet appareil permettra de faire de la même manière toute espèce de filtrations dans une atmosphère au choix de l'opérateur: il suffira de faire passer pendant la durée de l'opération un courant de gaz inerte CO_2 , H, par exemple, par le tube-siphon, pour arriver à ce résultat.

De plus, après la première décantation, l'entonnoir C permet d'introduire un liquide approprié, dans le cas où il y aurait lieu de procéder à des lavages du précipité formé dans le ballon. Il suffirait d'agiter le ballon après l'introduction du liquide laveur, laisser déposer, et siphonner à nouveau après clarification, opération qui peut se répéter plusieurs fois sans inconvénient, le filtre-manchon ayant une assez grande résistance.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Nouvelles recherches sur l'argon et ses combinaisons; BERTHELOT (*C. R.*, t. 129, p. 71; 10.7.99). — L'auteur a exécuté ses expériences en se servant des tubes à effluves bien connus qu'il a précédemment mis en œuvre. Il opère 1° sur des mélanges d'argon (5 à 10 cc.) avec les gaz ou corps gazéifiables à la temp. ordinaire; 2° sur l'argon en présence de liquides offrant une tension de vapeur suffisante. Les essais ont porté sur des composés de la série grasse, sur des composés de la série aromatique, sur des composés appartenant à des séries cycliques diverses. La réaction achevée, le gaz restant est mesuré, on y ajoute de l'oxygène et, s'il y a lieu, un peu de mélange tonnant. On fait détoner dans

l'eudiomètre, on absorbe CO_2 et l'excès d'oxygène et on mesure le résidu constitué par de l'argon non combiné.

A. *Série grasse*. — L'éthylène, l'éther glycolique, l'aldéhyde, l'acétone, l'amylène, l'éther de pétrole, le propionitrile, le sulfo-cyanure d'allyle n'absorbent pas l'argon; la luminescence est nulle.

B. *Série benzénique*. — Le benzène, le toluène, le cymène, le térébenthène, l'anisol, le phénol, l'aldéhyde benzoïque, l'aniline, le sulfocyanure de phényle, le benzonitrile absorbent l'argon (de 1 à 5 centièmes) avec apparition d'une luminescence verte plus ou moins accentuée. Il s'agit donc ici de la formation d'un composé particulier, propre à la série benzénique, d'un *phénylmercure-argon*, doué de faible tension.

C. *Composés cycliques*. — Furfurol et pyrrol; absorption d'argon incertaine. Thiophène; absorption de 2,5 à 3 centièmes. Pyridine; absorption de 2 centièmes avec luminescence notable au crépuscule.

Essais relatifs à l'action de l'argon sur la benzine. — La benzine étant prise en excès, la luminescence spéciale apparaît au bout de 2 heures; la benzine est détruite en partie; l'absorption est de 3 centièmes. Si on réajoute encore de la benzine, la luminescence est continue et il y a une nouvelle absorption d'argon (36 heures d'effluve). Mais l'absorption s'arrête vers une certaine limite dépendant surtout du rapport entre l'argon et la tension de vapeur du mercure et du phénylmercure-argon, c'est-à-dire de la tension de dissociation de ce dernier composé. Lorsque toute la benzine a été détruite, si on prolonge indéfiniment l'action électrique, la luminescence, au bout de longtemps, diminue puis disparaît.

Essais relatifs à l'action de l'argon sur le sulfure de carbone. — Il est nécessaire de ne pas opérer avec une trop forte tension, sinon le composé qui prend naissance est détruit. — L'auteur étudie ensuite la relation moléculaire qui existe entre l'argon fixé et CS_2 transformé et, comparativement, la fixation, par CS_2 , de l'hydrogène et de l'azote. Il trouve les rapports suivants entre les volumes du gaz et de CS_2 gazeux combinés sous l'influence prolongée de l'effluve : 2CS_2 fixe H_2 ; 4CS_2 fixe Az_2 ; 34CS_2 fixe Argon². Il se forme dans tous les cas un composé solide, amorphe de couleur jaune, polymérisé, constitué vraisemblablement par un mélange d'un composé défini avec un excès variable de CS_2 polymérisé. — L'auteur fait remarquer la différence qui existe entre les fixations d'azote sur les composés organiques, sous l'influence de l'effluve électrique, fixations ayant lieu de préférence, c'est-à-dire plus abondamment, sur les corps de la série grasse, d'après

ses expériences antérieures, et les fixations d'argon ayant lieu au contraire de préférence sur les composés benzéniques.

G. ANDRÉ.

Remarques sur la combinaison de l'azote avec l'oxygène: BERTHELOT (*C. R.*, t. 129, p. 137; 17.7.99). — L'auteur en purifiant l'argon de l'azote, qui formait le mélange initial qu'il avait à sa disposition dans la proportion de 30 centièmes, a mesuré le rapport entre O et Az combinés lentement sous l'influence de l'étincelle et absorbés à mesure par KOH en solution concentrée introduite dans la cloche. L'étincelle jaillit entre deux fils de platine suivant le dispositif bien connu de l'auteur. L'argon impur a été mélangé avec une proportion d'oxygène un peu supérieure au double du volume de l'azote. Quand l'absorption a cessé, par suite de la disparition de l'azote, on mesure la proportion d'oxygène restant mélangé à l'argon; cette proportion a été trouvée fort inférieure à celle qui répond au peroxyde d'azote. Une première expérience a donné, pour le rapport entre l'azote et l'oxygène combinés: $Az : O = 1.65$; une seconde: $Az : O = 1.84$ au lieu de 2. D'après ce dernier rapport, les acides azoteux et azotique (ou plutôt l'azotite et l'azotate de potassium) auraient dû prendre naissance à équivalents égaux, alors que l'expérience indique dans les deux cas, un excédent d'acide azoteux. Il semble donc que l'acide azoteux gazeux se forme tout d'abord, même en présence d'un excès d'oxygène et qu'il ne se change en AzO^3 que par une action plus lente: cet acide nitreux aurait même le temps de se diffuser au travers de la colonne gazeuse ($0^m,10$ à $0^m,15$ de hauteur) et d'atteindre la potasse qui le changerait en nitrite avant que l'oxygène en excès contenu dans cette colonne l'ait changé en AzO^3 . — L'auteur a déjà signalé que, lorsqu'on fait arriver bulle à bulle AzO dans une atmosphère d'oxygène en présence de KOH concentrée en large surface et en agitant continuellement, il ne se forme guère que AzO^3K .

G. ANDRÉ.

Sur la combinaison de sulfure de carbone avec l'hydrogène et l'azote: BERTHELOT (*C. R.*, t. 129, p. 133; 17.7.99). — $CS^2 + H$. — On a pris $H = 100$ vol., CS^2 gazeux = 70 vol. Le courant agissant sur la bobine est de 12,6 volts, la durée de l'action est de 5 heures. CS^2 a entièrement disparu, H absorbé = 36 vol., rapport 2:1.03. Si on abaisse la tension du courant jusqu'au terme voisin de celui où il cesserait d'actionner la bobine, H est encore absorbé, mais la proportion de CS^2 condensé augmente. Il se forme

ainsi un produit résineux jaune, à odeur de mercaptan, insoluble dans l'éther, soluble en petite quantité dans CS_2 , attaquant par KOH à froid. Cette dernière liqueur dégage un peu de H_2S quand on la traite par HCl. Ce composé résineux répond donc à la formule $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}^4$ (ac. oxalique persulfuré), ou bien représente un persulfure dérivé du glyoxal : $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}^2 + \text{S}^2$.

$\text{CS}_2 + \text{Az} - \text{Az} = 100$ vol., CS_2 gazeux = 69, 12,6 volts; au bout de 10 heures, tout CS_2 a disparu; rapport $4\text{CS}_2 : \text{Az}^2$; même expérience, tension = 25 volts, 3 heures; rapport $7\text{CS}_2 : \text{Az}^2$. Il semble que la condensation de CS_2 a marché plus vite que sa combinaison avec l'azote dans ces dernières conditions.

$\text{CS}_2 + \text{Argon}$. — Sous des tensions trop fortes, la combinaison cesse de s'effectuer, la condensation de CS_2 se poursuivant seule. — La transformation de l'oxygène en ozone diminue également quand la tension devient trop forte.

$\text{CS}_2 + \text{CO}$. — 100 vol. CO + 68 vol. CS_2 ; 6 volts 3, 10 heures. Il reste seulement 3,5 CO sans CO^2 . La mat. jaune condensée est un mélange des produits propres de CS_2 et de CO, soluble partiellement dans l'eau, à réaction acide; AzO^3H y produit à l'ébullition la formation de SO^4H^2 .

G. ANDRÉ.

Présence de l'iode en proportions notables dans tous les végétaux à chlorophylle de la classe des algues et dans les sulfuraires; Armand GAUTIER (C. R., t. 129, p. 189; 24.7.99). — On sait que les algues d'eaux salées renferment de l'iode d'une manière constante, mais cet élément s'y rencontre dans des proportions très différentes suivant les espèces. En moyenne 100 gr. d'algues sèches d'eau salée contiennent 60 milligr. d'iode (surtout à l'état d'iodonucléines). L'auteur examine, sous le rapport de la présence de l'iode, les algues d'eaux douces, courantes ou stagnantes, celles qui se développent sur la terre humide, celles qui s'introduisent dans les champignons et donnent ainsi les lichens, celles qui vivent dans les eaux sulfureuses froides ou chaudes. La présence de l'iode est démontrée chez certaines algues de l'ordre des *Chlorophycées*, des *Cyanophycées*, des *Floridées*, chez les *Beggiatoa*, chez des lichens appartenant aux genres *Parmelia* et *Peltigera*. Chez les bactériacées (bacille de la diphtérie et du tétanos), il y a absence d'iode dans le premier cas et présence de traces de ce métalloïde dans le second. On a cherché et montré la présence de l'iode dans trois espèces de champignons appartenant aux genres *Agaricus*, *Boletus*, *Cantharellus*.

L'iode semble donc être un élément du protoplasma des algues

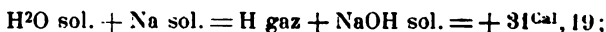
à chlorophylle (eau de mer ou eaux douces) ; chez les secondes, cet élément serait moins abondant. Dans les champignons, l'iode augmente ou diminue et semble même pouvoir disparaître comme s'il n'était pas un élément indispensable de leur protoplasma.

G. ANDRÉ.

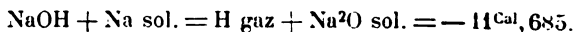
Remarques sur les oxydes du sodium et sur la fonction chimique de l'eau comparée à celle de l'hydrogène sulfuré ; de FORCRAND (C. R., t. 128, p. 1519 ; 19.6.99). — D'après ses expériences récentes, l'auteur admet $\text{Na}^2 + \text{O} = + 89^{\text{Cal}}, 935$, chiffre inférieur à la chaleur d'oxydation du potassium et conforme aux analogies ; il tire de ce fait les conséquences suivantes. La chaleur de formation de NaOH, à partir des éléments, étant de $101^{\text{Cal}}, 62$ (Joannis), on voit que la réaction :



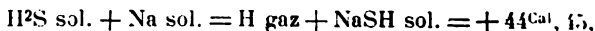
absorbera $- 11^{\text{Cal}}, 635$; Béketoﬀ a d'ailleurs montré qu'il en est ainsi car l'hydrogène réduit Na_2O . Si on compare la valeur thermique de la fonction acide de l'eau avec celle de H^2S , on trouve pour le premier atome d'hydrogène de H_2O remplacé par Na :



et pour le second :



La différence entre les deux nombres est de $+ 42^{\text{Cal}}, 875$; elle est considérable. D'autre part, on a avec H^2S :



la différence n'est plus ici que de $+ 12^{\text{Cal}}, 65$. On remarquera que H^2S se conduit thermiquement comme un *diphénol* ; la pyrocatéchine, par ex., fournit pour ses deux fonctions les nombres successifs 13,61 et 33,08 (différence = 10,53). La formule de H^2S doit donc s'écrire $\text{S} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ < \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ pour marquer qu'il y a deux fonctions égales. L'eau n'a pas, au contraire, une formule symétrique. La différence de $+ 42^{\text{Cal}}, 875$ signalée plus haut est telle qu'on ne peut admettre plus d'un hydrogène acide. La formule de l'eau est donc H-OH : l'eau diffère donc essentiellement de H^2S .

G. ANDRÉ.

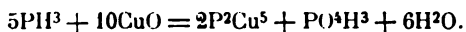
Action du sodammonium et du potassammonium sur le sélénium; C. HUGOT (*C. R.*, t. 129, p. 299 ; 31.7.99). — L'auteur s'est servi de l'appareil qu'il avait antérieurement employé dans l'étude des actions du phosphore sur les ammoniums alcalins. Lorsque l'ammonium alcalin est en excès, on obtient un corps amorphe blanc mat, insoluble dans le gaz ammoniac liquide, soluble dans l'eau privée d'air en donnant une dissolution incolore. Sous l'action de l'air, cette dissolution rougit et laisse déposer du sélénium. On obtient ainsi des sélénures de potassium et de sodium $\text{SeK}^2, \text{SeNa}^2$. Si le sélénium est en excès, on obtient une masse cristalline brune, soluble dans l'eau en donnant une liqueur violette. Les sélénures de potassium et de sodium ainsi produits répondent aux formules : $\text{K}^2\text{Se}^4, \text{Na}^2\text{Se}^4$. On peut donc, par cette méthode, préparer les sélénures alcalins anhydres à l'état de pureté.

G. ANDRÉ.

Action du chlore sur un mélange de silicium, de silice et d'alumine; Émile VIGOUROUX (*C. R.*, t. 129, p. 334 ; 7.8.99). — Pour préparer le chlorure de silicium, l'auteur réduit la poudre de silice par l'aluminium pulvérisé dans un creuset que l'on porte rapidement au rouge. On isole ensuite le tout dans un récipient où le refroidissement s'effectue à l'abri de l'air; on traite ensuite par HCl , puis par l'eau régale, on lave, on dessèche. La poudre marron obtenue est traitée au rouge par le chlore; on obtient du chlorure de silicium exempt du chlorure de fer. La quantité de silicium libre fournie dans l'action de SiO^2 sur Al dépend des proportions de silice et d'aluminium réagissantes, ainsi que des conditions de refroidissement.

G. ANDRÉ.

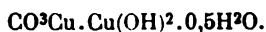
Action du phosphure d'hydrogène sur l'oxyde, l'hydrate et le carbonate de cuivre; E. RUBÉNOVITCH (*C. R.*, t. 129, p. 336 ; 7.8.99). — *Oxyde de cuivre*. — CuO préparé par calcination du nitrate, mis en contact avec PH^3 , est attaqué avec vif dégagement de chaleur; la masse devient grise. Cette masse, lavée à l'eau bouillie, abandonne à ce solvant PO^4H^3 et laisse du phosphure P^2Cu^5 d'après l'équation suivante qui traduit bien la réaction :



Hydrate de cuivre. — L'action de PH^3 sur ce corps est très énergique; elle va jusqu'à l'incandescence. Il se produit des doses d'hydrogène et de PO^4H^3 variant avec l'énergie de la réaction. Le corps insoluble qui reste est encore le phosphure P^2Cu^5 . Si la

réaction est modérée, elle tend à se rapprocher de celle qu'indique l'équation ci-dessus.

Carbonate basique de cuivre. — Obtenu en précipitant CuSCl par CO_3Na^2 , il présente à peu près la composition :



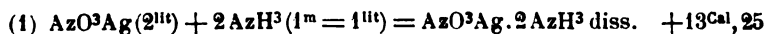
PH^3 agit sur ce corps très énergiquement, il se fait encore du phosphure P^2Cu^5 . L'équation qui représente la marche de la réaction est la suivante :



G. ANDRÉ.

Recherches sur les vapeurs qu'émettent les deux variétés d'iodure mercurique; D. GERNEZ (*C. R.*, t. 128, p. 1516; 19.6.99). — La tension de vapeur de HgI^2 est très faible, même à 150° ; sa vaporisation dans l'air est très lente, mais elle est incomparablement plus rapide dans le vide. L'auteur emploie un dispositif qui permet d'étudier la vaporisation de HgI^2 aux diverses températures et de recevoir les vapeurs produites sur une surface plus froide: il faut empêcher soigneusement les poussières cristallines d'arriver avant ou pendant l'expérience sur le tube froid. L'expérience montre que les vapeurs émises par les cristaux jaunes à toutes températures donnent des cristaux jaunes orthorhombiques, quelle que soit la temp. des parois sur lesquelles elles se déposent. Si on chauffe des cristaux d'iodure rouge à $116^\circ,5$, temp. inférieure à celle où la transformation est possible, et si on fait circuler dans le tube froid de l'eau à 80° , puis à 55° , puis à 14° , il se condense des cristaux jaunes. Si le bain est chauffé à 110° , 100° , 80° , mêmes résultats; s'il est chauffé à 54° avec courant d'eau glacée dans le tube froid, s'il est chauffé à 30° et même 25° avec circulation de CH_3Cl dans le tube froid, la vapeur de HgI^2 émise à toutes ces températures dépose uniquement des cristaux jaunes de la forme qui n'est stable qu'aux températures élevées. — Si, avant de mettre en place le tube froid, on frotte légèrement une moitié de sa surface avec des cristaux rouges, l'autre avec des cristaux jaunes, que l'on ajuste l'appareil et qu'on le mette dans le bain à une temp. quelconque, il apparaît avec des cristaux rouges là où la surface a été frottée avec des cristaux rouges, et des jaunes là où il y a eu friction avec des cristaux jaunes. La vapeur de HgI^2 , quelle qu'en soit l'origine, peut donc contribuer à faire, dans les mêmes conditions de temp., l'une ou l'autre des deux formes, suivant la nature de l'amorce cristalline qu'elle rencontre. G. ANDRÉ.

Sur l'azotate d'argent ammoniacal; BERTHELOT et DELÉPINE (*C. R.*, t. 129, p. 326; 7.8.99). — Les auteurs ont fait l'étude thermochimique du sel $\text{AzO}^3\text{Ag} \cdot 2\text{AzH}^3$, auquel correspondent d'autres sels, sulfate, hyposulfate, chlorate d'argent biammoniacaux. Ils ont trouvé que :



ce nombre étant la moyenne entre le nombre obtenu directement et celui que fournit l'action de l'acide azotique sur l'azotate d'argent ammoniacal. D'autre part, Ag^2O en se dissolvant dans un excès d' AzH^3 étendue (l'excès étant sans action) dégage $10^{\text{Cal}}, 45$ (2). La grandeur thermique de ces deux réactions permet de faire d'intéressantes remarques sur la *base complexe*, oxyde d'argent ammonium : Ag^2O , 4AzH^3 ou $[\text{AzH}^3(\text{AzH}^3\text{Ag})]^2\text{O}$, base commune aux sels cités plus haut. On trouve que la *chaleur de neutralisation* de cette base par un éq. d'acide est de $13^{\text{Cal}}, 2$, c'est-à-dire *comparable à celle des alcalis minéraux les plus énergiques*. On trouve encore que 1 mol. d' AzH^3 en se combinant à $1/2\text{Ag}^2\text{O}$, chassé de son azotate par l'ammoniaque, dégage $+6^{\text{Cal}}$ et cela, en se servant soit des chiffres (1), soit des chiffres (2); cette observation établit qu'il n'y a qu'un oxyde d'argent ammoniacal, le même que celui qui existe dans l'azotate.

Les auteurs citent encore les données suivantes :

Chaleur de dissolution de $\text{AzO}^3\text{Ag} \cdot 2\text{AzH}^3$ dans	4 litres	-8.86^{Cal}
	2 —	$-8,58$
$\text{Az}^3 + \text{O}^3 + \text{Ag} + \text{H}^6 = \text{sel solide}$		$+87,15$
$\text{AzO}^3\text{Ag} \cdot 2\text{AzH}^3 = \text{Az}^3 + 3\text{H}^2\text{O gaz} + \text{Ag}$		$+87,15$

Cette dernière équation explique le caractère explosif du sel.

DELÉPINE.

Sur la dissociation du chlorure de cadmium hexammoniacal; W. R. LANG et A. RIGAUT (*C. R.*, t. 129, p. 294; 31.7.99). — Les auteurs préparent le chlorure hexammoniacal $\text{CdCl}^2 \cdot 6\text{AzH}^3$ par l'action de l'ammoniaque liquide sur CdCl^2 à -80° . Au bout de 18 heures, on ouvre le tube, préalablement refroidi à -80° et on le réchauffe à -30° au moyen de CH^3Cl ; l'ammoniac liquide s'évapore. En présence d'ammoniac liquide, et au bout de plusieurs jours, le produit, d'abord amorphe, cristallise nettement. Chauffé à 100° , le chlorure hexammoniacal perd 4 moléc. AzH^3 en donnant le chlorure diammoniacal inodore : celui-ci ne se décompose que vers 210° . L'étude de la tension de dissociation du chlo-

ture hexammoniacal montre aux auteurs que, au delà de 62° , le composé $\text{CdCl}^2.6\text{AzH}^3$ ne peut exister. Or, à 100° , c'est le corps $\text{CdCl}^2.2\text{AzH}^3$ qui est stable ; les composés intermédiaires devront donc être préparés entre 62 et 100° .

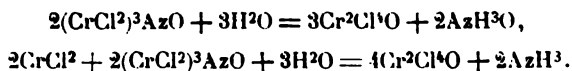
G. ANDRÉ.

Sur la dissociation de l'iodure de mercurdiammonium; Maurice FRANÇOIS (*C. R.*, t. 129, p. 296 ; 31.7.99). — Le gaz ammoniac sec est absorbé par HgI^2 , lequel se transforme en un composé blanc, l'iodure de mercurdiammonium $\text{HgI}^2.2\text{AzH}^3$. Cet iodure, exposé à l'air, perd AzH^3 et laisse de nouveau HgI^2 . L'auteur recherche si la décomposition de $\text{HgI}^2.2\text{AzH}^3$ obéit aux lois de la dissociation et s'il existe un composé moins riche en ammoniac, tel que $\text{HgI}^2.\text{AzH}^3$ dont l'existence, souvent signalée, paraît douteuse. L'étude de la dissociation démontre l'existence d'un composé blanc intermédiaire. Pendant la première période, $\text{HgI}^2.2\text{AzH}^3$ se décompose en AzH^3 et $3\text{HgI}^2.4\text{AzH}^3$ sans production de HgI^2 ; dans la seconde, le composé $3\text{HgI}^2.4\text{AzH}^3$ se décompose en $\text{HgI}^2 + \text{AzH}^3$. La première décomposition est caractérisée par une forte tension de dissociation, la seconde par une faible tension.

G. ANDRÉ.

Action du bioxyde d'azote sur les sels de protoxyde de chrome; G. CHESNEAU (*C. R.*, t. 129, p. 100; 10.7.99). — L'auteur protège les solutions chromeuses contre l'action de l'air en recouvrant celles-ci d'une couche d'huile lourde de pétrole de 5 à 10 centimètres d'épaisseur. En saturant une solution de CrCl^3 par AzO , on arrive à une absorption qui répond à peu près à la composition $(\text{CrCl}^3)^3\text{AzO}$; la solution de CrCl^3 devient d'un beau rouge foncé qui passe bientôt au brun verdâtre au bout d'une heure ou deux, à la temp. ordinaire; instantanément à 100° . Les sels ferreux abandonnent complètement AzO soit par le chauffage, soit par l'action du vide : le chlorure chromeux nitreux n'abandonne pas de gaz à l'ébullition, ni dans le vide. Lorsqu'on fait absorber le bioxyde d'azote par des solutions chromeuses sur le mercure et en agitant vivement, on remarque que cette absorption est plus forte que dans le simple passage du gaz au travers du liquide: elle est notablement moindre quand elle se produit lentement ($1^{\text{mol}},2$ à $1^{\text{mol}},3$ dans le premier cas, $0^{\text{mol}},87$ dans le second, pour 3CrCl^2). Cette particularité proviendrait de l'action de CrCl^3 restant libre sur le chlorure nitreux. Le chlorure chromeux neutre saturé rapidement de AzO donne (après agitation prolongée à l'air, pour être sûr qu'il ne reste plus aucune trace de CrCl^3 libre) un p₁té

rouge avec la liqueur de Fehling bouillante (formation d'hydroxylamine AzH^3O) et ne contient pas d'ammoniaque; saturé lentement à froid, il ne donne rien avec la liqueur de Fehling et dégage AzH^3 avec les alcalis fixes. Le chlorure acide, saturé à froid, donne à la fois les deux réactions. Ces faits sont traduits par ces deux équations :



G. ANDRÉ.

Sur les sulfo-antimonites métalliques; POUGET (*C. R.*, t. 129, p. 103; 10.7.99). — L'action de AgAzO^3 sur les solutions de sulfo-antimonite normal de potassium SbS^3K^3 donne naissance à deux composés : SbS^3Ag^3 , $\text{SbS}^3\text{Ag}^2\text{K}$. Les sels de zinc, de manganèse, de plomb se conduisent de même; il se fait un sulfo-antimonite trimétallique et un sulfo-antimonite double $\text{SbS}^3\text{M}^2\text{K}$; l'auteur n'a pas obtenu de sel monométallique SbS^3MK^3 . G. ANDRÉ.

Sur l'acétate chromique; A. RECOURA (*C. R.*, t. 129, p. 158; 17.7.99). — L'auteur a montré antérieurement que le chlorure, le bromure, le sulfate chromiques existent chacun sous deux formes isomères, instables à l'état solide, la forme *violette* qui constitue un sel métallique ordinaire et la forme *verte* qui représente un composé anormal, non salin, car la totalité ou une partie de l'acide du composé est dissimulée à ses réactifs ordinaires.

L'acétate chromique existe sous quatre formes isomères : la forme stable en dissolution était le sel normal dans le cas des sels mentionnés plus haut, les formes stables de l'acétate sont celles qui ne sont pas de véritables sels. — L'acétate normal de chrome $\text{Cr}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^3$ s'obtient par double décomposition entre le sulfate violet de chrome et l'acétate de baryum; on obtient ainsi une *solution verte*, le sel ayant pour formule $\text{Cr}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^3 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. Cet acétate est normal, car la totalité de l'acide acétique est complètement et instantanément déplacée par les alcalis ou par les acides forts. Les trois radicaux fonctionnent comme ions électro-positifs. Cette solution verte est très instable; au bout de quelques heures elle devient violette. Cette teinte varie elle-même pendant une dizaine de jours et, enfin, au bout d'une année environ, la liqueur devient verte. L'acétate normal s'est progressivement transformé en trois acétates anormaux isomériques dans lesquels la soude ne précipite pas l'hydrate chromique. Dans le premier isomère (liqueur violette,

au bout de quelques heures), deux radicaux acides peuvent faire double décomposition avec NaOH et existent conséquemment à l'état d'ions électro-positifs, le troisième est engagé dans un radical très stable avec le chrome. Dans le deuxième isomère (violet, au bout de 10 jours), un seul radical existe à l'état d'ion, les deux autres étant engagés dans le radical chromique ; dans le troisième isomère (vert, au bout d'une année), la même chose a lieu.

G. ANDRÉ.

Sur les états isomériques de l'acétate chromique. Acétate normal. Acétate anormal violet monoacide ; A. RECOURA (*C. R.*, t. 129, p. 208 ; 24.7.99). — L'auteur a établi récemment (17 juillet 1899) l'existence de quatre formes isomères de l'acétate chromique ; le premier isomère constituant seul l'acétate *normal*. Ce sel a été préparé en mélangeant de l'hydrate chromique avec $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^3$ cristallisable en quantité équivalente ; la bouillie cristalline obtenue est séchée sur porcelaine poreuse. Poudre gris lilas, donnant une dissolution vert-jaunâtre se transformant très rapidement en la dissolution violette d'acétate *anormal*. Sa formule est $\text{Cr}(\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^2)^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$. — L'*acétate violet anormal monoacide* étant le troisième isomère que l'auteur étudie d'abord comme plus simple, s'obtient en abandonnant à l'évaporation spontanée sous cloche et en présence d'ac. sulfurique et d'ac. acétique, la dissolution violette d'acétate chromique. Lamelles minces, brillantes, vitreuses, violettes : $\text{Cr}(\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^2)^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$; ce corps solide perd à l'air de l'acide acétique jusqu'à 1 molécule, aussi faut-il évaporer sa dissolution en présence de cet acide. Ce composé n'est pas un sel de chrome, les alcalis ne précipitent pas sa dissolution à froid ; des trois radicaux acides qu'il renferme, deux ne sont déplacés ni par les alcalis, ni par les acides forts ; ils sont engagés dans le radical chromique, le troisième seul peut se combiner aux alcalis. L'étude calorimétrique de ce corps doit le faire envisager comme un acide monobasique à radical complexe : $\text{Cr}(\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^2$; cette hypothèse est corroborée par la cryoscopie. L'auteur représente cet acide *chromo-monoacétique* par la formule $[\text{Cr}(\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^2)^2]\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

G. ANDRÉ.

Sur les états isomériques de l'acétate chromique ; acétate anormal violet biacide, acétate anormal vert monoacide ; A. RECOURA (*C. R.*, t. 129, p. 288 ; 31.7.99). — Une solution d'acétate *normal* verte se transforme en quelques heures en une solution violette : celle-ci, pour des raisons analogues à celles exposées

par l'auteur (*C. R.*, t. 129, t. 208) pour l'acide chromo-monoacétique, doit être considérée comme renfermant un acide bibasique à radical complexe, l'acide *chromo-diacétique* $[\text{Cr}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)](\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2)^2$. En effet, les alcalis ne précipitent pas la solution froide; de plus, si, dans la solution renfermant 1 moléc. du composé et additionnée de phtaléine du phénol, on verse NaOH titrée, la liqueur limpide vire au rouge quand on a versé 2 moléc. NaOH; donc une des trois molécules d'ac. acétique du composé est engagée dans le radical avec le chrome. Les mesures thermochimiques et cryoscopiques parlent également dans le sens de la présence dans cette solution d'un acide complexe chromo-diacétique. Celui-ci n'a pu être isolé à l'état de pureté. — L'auteur a annoncé que la solution d'acétate chromique renfermait au bout d'une dizaine de jours de l'acide chromo-monoacétique violet: au bout d'un an, la liqueur est devenue verte. Il s'est alors formé un *isomère vert* de l'acide chromo-monoacétique violet. Cet isomère vert s'obtient plus rapidement par l'ébullition d'une solution quelconque d'acétate chromique additionnée d'ac. acétique. Par évaporation, on obtient une matière solide verte $\text{Cr}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ dont les propriétés sont les mêmes que celles de l'acide chromo-monoacétique violet et qui, pour les mêmes raisons, doit être considérée comme un *acide monobasique* $[\text{Cr}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^3]\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$; cet acide serait, puisqu'il faut en doubler la formule, un *polymère* de l'acide violet. L'hydrate chromique, que les alcalis à l'ébullition précipitent des deux acides, n'a pas les mêmes caractères.

G. ANDRÉ.

Sur la purification de l'iridium; E. LEIDIÉ (*C. R.*, t. 129, p. 214; 24.7.99). — On pulvérise l'iridium, on le mélange avec deux fois son poids de NaCl fondu et on le chauffe dans un courant de chlore sec au rouge naissant. On traite ensuite le produit de la réaction par de l'eau acidulée par HCl et on ajoute à cette liqueur tiède du nitrite de sodium jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs nitreuses, puis on alcalinise par Na^2CO^3 et on réajoute AzO^2Na ; on fait ensuite bouillir. On précipite ainsi Fe, Pb. Au. La dissolution renferme Ru, Rh, Ir à l'état d'azotites doubles et Os à l'état d'osmiate. On élimine Ru et Os en les transformant en peroxydes volatils par $\text{NaOH} + \text{Cl}$. Les nitrites de Rh et de Ir sont détruits par évaporation à siccité en présence de HCl; il reste les chlorures doubles $\text{Rh}^2\text{Cl}^6 \cdot 6\text{NaCl}$ et $\text{IrCl}^6 \cdot 2\text{NaCl}$. Ces chlorures desséchés sont traités par un courant de chlore à 440°, la matière refroidie est additionnée d'eau froide chargée de chlore: il se

produit NaCl et Rh^2Cl^6 insoluble dans l'eau que l'on sépare par filtration. Le sel d'iridium, demeuré inaltéré, est précipité par un excès de AzH^4Cl à l'état de chloroiridate $\text{IrCl}^4.2\text{AzH}^4\text{Cl}$ insoluble, qui, séché, est décomposé au rouge dans un courant d'hydrogène.

G. ANDRÉ.

Sur un azotite double de ruthénium et de potassium ; L. BRIZARD (*C. R.*, t. 129, p. 216 ; 24.7.99). — Joly et Vézès ont décrit l'azotite double : $\text{Ru}^2(\text{AzO}^2)^4.4\text{AzO}^2\text{K}$; Joly et Leidié l'azotite double $\text{Ru}^2\text{O}(\text{AzO}^2)^4.8\text{AzO}^2\text{K}$. L'auteur a préparé un nouvel azotite double en relation étroite avec un chlorure double complexe $\text{Ru}^2.\text{H}^2.\text{AzO}.\text{Cl}^3.3\text{KCl}.2\text{HCl}$, décrit antérieurement par lui (*C. R.*, t. 122, p. 730). On traite une solution étendue, tiède et acidulée par HCl de ce chlorure complexe par AzO^2K jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs nitreuses. Les cristaux jaune orangé que l'on obtient répondent à la formule $\text{Ru}^2.\text{H}^2.(\text{AzO}^2)^4.3\text{AzO}^2\text{K}4\text{H}^2\text{O}$. Ils perdent $4\text{H}^2\text{O}$ à 100° sans décomposition ; à 360° , dans le vide, leur décomposition est complète. L'action de HCl reproduit le chlorure double complexe, point de départ de la préparation du nitrite.

G. ANDRÉ.

Sur les propriétés réductrices du bore et de l'aluminium ; DUBOIN et GAUTIER (*C. R.*, t. 129, p. 217 ; 24.7.99). — Un mélange de 54 p. d'aluminium et de 70 p. B^2O^3 fondu et pulvérisé, allumé en un point avec le dard du chalumeau, brûle rapidement et avec un vif éclat. Un mélange de silice et d'aluminium ne continue à brûler que lorsque la masse a été bien allumée au moyen du chalumeau. Le résidu brut de ces expériences, mélange de bore et d'aluminium, chauffé au rouge dans un tube de porcelaine traversé par un courant de chlore, ou de vapeurs de brome ou de vapeurs d'iode, fournit AlCl^3 , AlBr^3 , AlI^3 , et il reste de l'acide borique. H^2S donne beaucoup de B^2S^3 . Le mélange de silicium et d'alumine se comporte de même.

G. ANDRÉ.

Déterminations thermochimiques. L'éthylènediamine ; BERTHELOT (*C. R.*, 129, p. 320 ; 7.8.99). — Les déterminations de l'auteur portent sur les acides de la bile, l'amygdaline, la conicine, l'éthylènediamine.

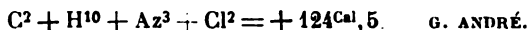
Acide cholalique $\text{C}^{24}\text{H}^{40}\text{O}^5.\text{H}^2\text{O}$. — Chaleur de comb. moléculaire = $3401\text{Cal},7$ (à vol. constant) ; $3406\text{Cal},1$ (à pression constante). Chaleur de formation élémentaire : $\text{C}^{24} + \text{H}^{42} + \text{O}^6 = + 306\text{Cal},35$.

Amygdaline $\text{C}^{20}\text{H}^{17}\text{AzO}^{11}$. — Chaleur de comb. moléculaire

= 2348^{Cal},7 (à vol. constant); 2349^{Cal},2 (à pression constante).
Chaleur de formation élémentaire = + 468^{Cal},5.

Conicine C⁸H¹⁷Az. — Chaleur de comb. moléculaire = 1273^{Cal},5 (à vol. constant); 1275^{Cal},5 (à pression constante). Formation par les éléments + 65^{Cal},4. Dissolution = + 5^{Cal},1; neutralisation par HCl = + 11^{Cal},4. — La chaleur de formation du chlorhydrate solide est inférieure à celles des chlorhydrates d'ammoniaque et de pipéridine, mais elle est supérieure à celle du chlorhydrate d'aniline.

Éthylènediamine C²H⁶Az². — Chaleur de comb. moléculaire de l'hydrate C²H¹⁰Az²O = + 452^{Cal},4 (à vol. constant); = 453^{Cal} (à pression constante). Formation par les éléments = + 80^{Cal},6. Chaleur de dissolution = + 4^{Cal},68. — *Base anhydre*. Dissolution (à 25°) = + 7^{Cal},45. La combin. de la base anhydre avec 1 moléc. d'eau dégage + 2^{Cal},77. La chaleur de formation élémentaire de l'anhydride = + 8^{Cal},8. — *Dichlorhydrate* C²H¹⁰Az²Cl². Chaleur de dissolution = - 6^{Cal},65 à 28°,8 (MM. Colson et Darzens ont donné - 7^{Cal},55 à 15°). L'action de la soude sur le dichlorhydrate dissous montre que le déplacement de l'alcali par NaOH n'est pas total : il y a partage. Chaleur de formation élémentaire :



Etude de l'oxyméthylène-cyanacétate de méthyle et de quelques-uns de ses homologues ; E. GRÉGOIRE de BOLLEMONT (C. R., t. 129, p. 50 : 3.7.99). — Les dérivés oxyméthylène-cyanacétiques s'obtiennent facilement en saponifiant les éthers éthoxy- et méthoxyméthylène-cyanacétiques décrits récemment par l'auteur (C. R., t. 128, p. 1338). Ils sont tous légèrement solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Les premiers termes cristallisent facilement ; ils distillent dans le vide avec décomposition, d'autant plus profonde que l'on s'élève dans la série. Ils constituent de réels acides monobasiques, plus forts que l'acide acétique. — *Oxyméthylène-cyanacétate de méthyle* C $\begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{CH.OH} \\ \text{CO.OCH}^3 \end{smallmatrix}$. Les éthoxy- et métho-

xyméthylène-cyanacétates de méthyle donnent, en présence de l'eau de baryte, un seul et unique sel de baryum $\left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{CHO} \\ \text{CO.OCH}^3 \end{smallmatrix} \right)^2 \text{Ba}$

qui, décomposé par SO⁴H² étendu, met en liberté le dérivé oxyméthylénique. Celui-ci a une saveur acide, une odeur piquante, il est volatil et fond à 136-137°. L'auteur décrit le sel de baryum, celui de cuivre et celui d'argent. — *Oxyméthylène-cyanacétate*

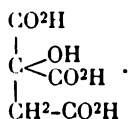
d'éthyle; poudre blanche fondant vers 67°; possède un caractère acide plus faible que le méthyle correspondant. — *Oxyméthylène-cyanacétate d'amyle*. Ce composé n'a été déterminé que par ses sels de baryum et d'argent précédemment étudiés; on n'a pu caractériser l'acide libre.

G. ANDRÉ.

Oxydation du propylglycol par l'eau de brome; André KLING (*C. R.*, t. 129, p. 219; 24.7.99). — Si on expose aux rayons solaires 1 mol. de propylglycol et 2 atomes de brome dissous dans l'eau, il y a décoloration progressive. Après saturation du liquide par Na^2CO^3 on a distillé: le liquide qui passe réduit la liqueur de Fehling et donne un ppté avec l'acétate de phénylhydrazine: c'est l'osazone du méthylglyoyal, fondant à 145°. En traitant le liquide distillé par le chlorhydrate d'hydroxylamine et NaHCO^3 , on prépare l'oxime de l'acétol, fondant à 70-71°. L'eau de brome agit donc comme oxydant vis-à-vis du propylglycol, l'oxydation portant sur la fonction alcool secondaire.

G. ANDRÉ.

Sur un homologue inférieur de l'acide citrique; Augustin DURAND (*C. R.*, t. 128, p. 1525; 19.6.99). — Haller et Held ont effectué la synthèse de l'acide citrique en fixant CHAz sur l'acétone-dicarbonat d'éthyle et transformant la cyanhydrine formée par ébullition avec HCl . L'auteur applique cette méthode à l'obtention d'acides homologues de l'ac. citrique par l'action de CAzH sur les acides acétoniques. C'est ainsi que le dérivé sodé de l'éther oxal-acétique traité par KAz et HCl fournit un sirop jaune clair, fortement acide, dont le sel de chaux répond à l'acide



Cet acide ne diffère de l'acide citrique que par CH^2 en moins.

G. ANDRÉ.

Sur l'acide dichloro-3,4-butanoïque; R. LESPIEAU (*C. R.*, t. 129, p. 224; 24.7.99). — L'auteur a décrit antérieurement (*C. R.*, t. 127, p. 965) le nitrile résultant de l'action de CAzH sur l'épichlorhydrine et formulé ce corps: $\text{CH}^2\text{Cl-CH.OH.CH}^2\text{-CAz}$. Or il a pu passer de ce nitrile à l'acide crotonique fondant à 72°, ce qui constitue une preuve en faveur de la formule linéaire. — L'action de PCl^5 sur ce nitrile en solution étherée froide fournit

un nouveau nitrile bouillant à 113-114° ($H = 25^{mm}$), c'est le *nitrile dichlorobutanoïque* $CH^2Cl.CHCl.CH^2.CAz$. Celui-ci, saponifié par HCl , donne l'acide dichlorobutanoïque $CH^2Cl.CHCl.CH^2.CO^2H$ fondant à 49-50°. — En chauffant le nitrile $CH^2Cl.CHCl.CH^2.CAz$ au réfrigérant ascendant avec HI et un peu de phosphore rouge, puis neutralisant le liquide par K^2CO^3 , on obtient, à la suite d'une série de purifications, un corps cristallisé, fondant à 72°, identique à l'acide crotonique $C^4H^6O^2$.

G. ANDRÉ.

Action de la phénylhydrazine sur les bromures, chlorures et iodures alcooliques; J. ALLAIN-LE CANU (*C. R.*, t. 129, p. 105; 10.7.99). — Le bromure d'éthyle agissant sur une solution étherée de phénylhydrazine fournit un bromhydrate basique de phénylhydrazine. En solution alcoolique, on obtient du bromhydrate de phénylhydrazine. Le chlorure d'éthyle se comporte de même. Les iodures propylique et butylique normaux donnent des composés analogues à l'un de ceux décrits récemment par MM. Genvresse et Bourcet : $(C^6H^5.AzH.AzH^2)^2C^3H^7I$ et $(C^6H^5.AzH.AzH^2)^2C^4H^9I$, mais ne fournissent pas de corps tels que $C^6H^5.Az^2H^2(C^3H^7)^2I$ et $C^6H^5.Az^2H^2(C^4H^9)^2I$. Les chlorures et bromures alcooliques ne se comportent donc pas de la même manière avec la phénylhydrazine que les iodures correspondants; de plus, les iodures alcooliques supérieurs se conduisent d'une manière différente des iodures de méthyle et d'éthyle vis-à-vis du même réactif.

G. ANDRÉ.

Sur quelques alcaloïdes de l'opium; Émile LEROY (*C. R.*, t. 129, p. 220; 24.7.99). — L'auteur fournit les données thermo-chimiques suivantes :

I. *Codéine* $C^{18}H^{21}.AzO^3 + H^2O$. — Chaleur de comb. (à vol. constant) = $2325^{cal},8$; (à pression constante) = $2327^{cal},7$. Chaleur d'hydratation : $Cod. + H^2O liq. = + 2^{cal},23$. Chaleur de formation :

$$C^{18} + H^{21} + Az + O^3 + H^2O liq. = + 94^{cal},4;$$

$$C^{18} + H^{21} + Az + O^3 = Cod. anhydre = + 92^{cal},2.$$

Chaleur de dissolution = $- 0^{cal},68$. La codéine est un éther méthylique de la morphine; ces deux corps étant pris à l'état anhydre, la différence de leurs chaleurs de combustion est de $179^{cal},5$; cette valeur est voisine de celles que présentent les éthers méthyliques dérivés des phénols.

II. *Thébaïne* $C^{19}H^{21}.AzO^3$. — Chaleur de formation :

$$C^{19} + H^{21} + Az + O^3 = + 74^{cal},6.$$

III. *Papavérine* $C^{21}H^{21}AzO^4$. — Chaleur de formation :

$$C^{20} + H^{21} + Az + O^4 = + 131 \text{ Cal, } 9.$$

IV. *Narcotine* $C^{23}H^{23}AzO^7$. — Chaleur de formation :

$$C^{22} + H^{23} + Az + O^7 = + 223 \text{ Cal, } 5.$$

L'intensité de la fonction basique des alcaloïdes de l'opium est la suivante :

	Basé solide.	
	HCl dissous, sel dissous.	HCl gazeux, sel solide.
Codéine	+ 9,27	29,74
Morphine	7,18	27,97
Thébaïne	6,93	24,31
Papavérine	4,15	26,48
Narcotine	2,33	21,72

G. ANDRÉ.

Sur la composition de l'albumen de la graine de caroubier; production de galactose et de mannose par hydrolyse; Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (*C. R.*, t. 129, p. 228; 24.7.99).

— Les auteurs reprennent l'étude de cette question pour éclaircir les données contradictoires relatives à la nature des sucres qui prennent naissance dans l'hydrolyse de l'albumen de la graine du caroubier. Cette hydrolyse est effectuée à l'autoclave à 110° avec SO^4H^2 à 4 0/0 (1 lit. d'acide pour 235 gr. d'albumen gonflé, ou 100 à 105 gr. d'albumen sec). Le produit obtenu renferme du galactose et du mannose qui ne semblent accompagnés d'aucun autre sucre. Il reste après l'hydrolyse, effectuée d'après les indications précédentes, une partie qui constitue vraisemblablement un hydrate de carbone plus résistant que ceux qui ont fourni les sucres précédents.

G. ANDRÉ.

Sur le dosage du mannose mélangé à d'autres sucres; Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (*C. R.*, t. 129, p. 339; 7.8.99).

— Les auteurs recherchent si la propriété que possède le mannose de donner une hydrazone insoluble à froid peut servir de base à un procédé de dosage de ce sucre. Une série d'essais effectués sur des solutions de mannose de titre connu, pur ou mélangé à d'autres sucres (galactose, arabinose, maltose), leur a montré que la phénylhydrazine peut servir à doser le mannose dans les recherches de chimie végétale et que la présence d'autres sucres ne modifie pas

sensiblement les résultats. On opérera à une temp. aussi basse que possible et sur des solutions renfermant de 3 à 6 0/0 de man-nose.

G. ANDRÉ.

Sur la cérine et la friédéline; C. ISTRATI et A. OSTROGOVICH (*C. R.*, t. 128, p. 1581; 25.6.99). — On traite le liège par CHCl_3 , l'extract brut est ensuite traité par l'alcool au réfrigérant à reflux, on filtre, on lave à l'alcool tiède. La partie insoluble dans l'alcool tiède est traitée par CHCl_3 ; on sépare, par différence de solubilité, deux substances : 1° la *cérine*, décrite autrefois par Chevreul et divers auteurs; c'est une substance blanche, soyeuse, fondant à $234-234^{\circ},5$ assez soluble dans CHCl_3 , C_6H_6 , peu soluble dans l'éthanol, l'éther acétique, l'éther ordinaire, l'alcool. Sa formule est $\text{C}^{27}\text{H}^{44}\text{O}^2$, elle est lévogyre; 2° la *friédéline*, signalée déjà en 1892 par M. Istrati, cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches, brillantes; elle est soluble dans les mêmes solvants que la cérine, mais en plus grandes proportions. Les auteurs lui ont trouvé un poids moléculaire de 645; la formule que fournit l'analyse répond à $\text{C}^{33}\text{H}^{70}\text{O}^2$. Cette matière est lévogyre.

G. ANDRÉ.

Contribution à l'étude chimique de l'écorce du Rhamnus purshiana (Cascara Sagrada); LEPRINCE (*C. R.*, t. 129, p. 60; 3.7.99). — L'auteur décrit les opérations qu'il fait subir à cette écorce et qui lui ont permis d'y démontrer la présence de la chrysarobine, de l'acide chrysophanique et de l'émodine.

G. ANDRÉ.

Cristallisation de l'albumine du sang; M^{lle} S. GRUZEWSKA (*C. R.*, t. 128, p. 1585; 19.6.99). — L'auteur modifie un peu le procédé employé par ses devanciers (Hofmeister, Gurber). Le sérum est mélangé, à volumes égaux, avec une solution saturée à froid de $(\text{AzH}_4)^2\text{SO}_4$; les globulines se précipitent: on filtre et on expose le filtrat au froid (—1°) pendant un certain temps; on le transporte ensuite à la temp. du laboratoire (18 à 24°); il se fait un abondant dépôt de cristaux au bout de 24 à 48 heures. Les sangs expérimentés appartenaient à divers animaux. Les cristaux obtenus sont essentiellement formés par de l'albumine.

G. ANDRÉ.

Sur des réactions nouvelles des bases indoliques et des corps albuminoïdes; Julius GNEZDA (*C. R.*, t. 128, p. 1584; 26.6.99). — Les urines riches en indican, traitées par de l'acide oxalique cristallisé en excès et chauffées, se colorent en rouge;

l'éther extrait de ce liquide une matière colorante pourpre. Étant donné les rapports qui existent entre l'indican et l'indol, l'auteur examine les réactions de l'ac. oxalique et autres acides bibasiques sur les bases indoliques. Si on fond $0^{\text{sr}},5$ $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ avec une trace d'indol, la masse se colore en rouge pourpre ; si on la dissout dans l'eau, elle demeure rouge. L' α -méthylindol, le skatol, l'acide *n*-méthylindolcarbonique se comportent de même. Les acides phtalique, iso- et téréphtaliques, fondus avec l'indol, l' α -méthylindol, etc., donnent des sublimes d'un faible violet. Les acides malonique, succinique, glutarique donnent des produits d'un rouge faible : l'accroissement dans ces acides des groupes CH^2 diminue l'intensité des réactions. L'albumine sèche, les peptones, la gélatine, fondues avec $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$, donnent un sublimé rosacé. La coloration est verte avec les acides glycocholique, taurocholique, cholique, la bilirubine. La leucine, la tyrosine le glyocolle, les bases xanthiques, l'urée, la neurine, les sucres donnent des produits peu caractéristiques d'un jaune brunâtre sale. La question de la préexistence d'un groupement indolique dans les molécules de corps protéiques demeure ouverte, car la destruction par HCl fumant de l'albumine fournit un résidu qui ne se colore pas par l'ac. oxalique.

G. ANDRÉ.

Signification physiologique de l'alcool dans le règne végétal ; P. MAZÉ (*C. R.*, t. 128, p. 1608 ; 26.6,99). — Des graines de pois immergées dans l'eau et protégées contre l'intervention des microbes perdent de poids et fournissent des quantités d'alcool qui peuvent atteindre un taux élevé quand on opère, par ex., avec 100 graines et 100 cc. d'eau dans un vase conique d'une contenance de 300 cc. La graine solubilise ses réserves, lesquelles ne peuvent servir à l'évolution de la plante à cause d'une aération insuffisante des cellules de l'embryon. — Des pois, débarrassés de leurs embryons et placés dans du sable ou des perles de verre imbibés d'eau, ont donné, en 20 jours (à 22-23°), 98 mg. d'alcool pour 61 cotylédons. Outre l'alcool, on trouve dans l'eau des sucres réducteurs et des produits de dégradation des matières protéiques. L'alcool semble être un produit normal et nécessaire de la digestion des hydrocarbonés dans les graines en voie de développement ; en effet, si on laisse le bourgeon terminal en l'air chez quelques plantules seulement, celles-ci continuent à pousser sans manifester aucun trouble ; les fonctions diastasiques paraissent donc s'accomplir normalement sous l'eau dans les cotylédons, non seulement chez les plantules qui évoluent, mais chez celles qui sont complé-

tement submergées. La cellule vivante forme de l'alcool, comme la cellule de levûre, aux dépens des glucoses. G. ANDRÉ.

Sur la présence, dans l'organisme animal, d'un ferment soluble réduisant les nitrates ; E. ABELOUS et E. GÉRARD (C. R., t. 129, p. 56 ; 3.7.99). — Les expériences de A. Gautier, Bokorny, Ehrlich, Binz montrent que les cellules de l'organisme peuvent vivre en partie anaérobiquement et possèdent un pouvoir réducteur inégal vis-à-vis de certaines matières colorantes injectées dans la circulation. Les auteurs montrent que les extraits aqueux de la plupart des organes : rein, foie, poumon, rate, etc., jouissent de la propriété, à des degrés différents, de changer les nitrates en nitrites et cela en présence de chloroforme ou de thymol, de façon à exclure l'intervention de microorganismes. Cette réduction, presque nulle à 0°, a son maximum entre 20 et 40°, elle décroît à 60° et est nulle à 72°. Il semble donc bien qu'il faille admettre ici l'intervention d'un ferment soluble : privés de tout élément cellulaire, les extraits aqueux sont réducteurs. G. ANDRÉ.

Sur la présence, dans l'organisme animal, d'un ferment soluble réducteur. Pouvoir réducteur des extraits d'organes ; E. ABELOUS et E. GÉRARD (C. R., t. 129, p. 164 ; 17.7.99). — Comme confirmation des faits qu'ils ont annoncés récemment, les auteurs montrent que le tissu rénal, l'extrait glyciné de rein de cheval renferment un ferment soluble qui réduit les nitrates en nitrites. Le chloroforme, le thymol, l'essence de cannelle, le fluorure sodique (1 à 2 0/0) n'empêchent pas cette réduction ; HgCl_2 à 1/2000^e l'entrave. En présence du gaz hydrogène, l'action réductrice est plus intense qu'en présence de l'air : CO_2 diminue l'activité du ferment ; la réaction alcaline du milieu favorise la réduction. Comme beaucoup d'autres diastases, la substance active est retenue par les bougies de biscuit. G. ANDRÉ.

Sur les variations de la production de glycérine pendant la fermentation alcoolique du sucre ; J. LABORDE (C. R., t. 129, p. 344 ; 7.8.99). — Le poids de glycérine qui se produit au cours de la fermentation d'un poids déterminé de sucre n'est pas constant, ainsi que Pasteur l'a établi. Les recherches de l'auteur établissent qu'une même variété de levûre qui vit dans des milieux différents, de même richesse saccharine, peut donner des proportions très différentes de glycérine. Il y a augmentation quand la fermentation est pénible et la production de glycérine semble être

en raison inverse de l'activité de la levûre. Vient-on à modifier le milieu bien approprié à la vie de la levûre par addition de matières étrangères, surtout azotées, la production de glycérine augmente un peu ; l'activité de la levûre s'atténuant par la rupture d'équilibre des matériaux nutritifs du milieu primitif. Inversement, l'addition de certaines de ces matières organiques à un milieu minéral fait diminuer la production de glycérine, avec augmentation dans la rapidité de la transformation. La quantité de glycérine formée augmente avec la concentration du sucre, probablement par suite de la diminution de l'activité de la levûre par excès de sucre. Si on augmente l'acidité naturelle, par addition d'acide tartrique, la glycérine augmente et elle augmente également avec la température. Parmi les divers sucres que peut faire fermenter une même levûre, il en est certains qui lui font produire des quantités différentes de glycérine. Une levûre de vin a donné 3.15 0/0 avec le galactose et le lactose interverti et 2.45 0/0 avec le glucose, le lévulose, le saccharose, le maltose. L'auteur, d'accord avec M. Efron, trouve que le rapport de la glycérine au sucre fermenté varie constamment au cours de la fermentation. G. ANDRÉ.

Sur la sécrétion des diastases ; DIÉNERT (*C. R.*, t. 129, p. 63 ; 3.7.99). — Les levures ne décomposent le galactose en alcool et CO_2 qu'après s'être acclimatées à ce sucre ; la durée de cette acclimatation varie avec les levures (*C. R.*, t. 128, p. 617). On rend celle-ci très courte en facilitant la multiplication des cellules en présence du galactose et, pour les levures sécrétant de la mélibiase ou de la lactase, en présence de mélibiose ou de lactose. L'auteur fait voir que le phénomène de l'acclimatation s'accompagne, chez les levures basses, d'une sécrétion abondante de mélibiase et, chez les levures de lactose, d'une forte sécrétion de lactase.

G. ANDRÉ.

Sur le pouvoir réducteur des urines ; Henri HÉLIER (*C. R.*, t. 129, p. 58 ; 3.7.99). — L'auteur mesure le pouvoir réducteur d'une urine en mélangeant celle-ci avec 10 cc. SO_4H_2 concentré et versant goutte à goutte une solution à 6^{sr},36 KMnO_4 par litre. Le nombre obtenu représente le pouvoir réducteur si la concentration de l'urine est normale : l'auteur nomme *concentration normale* celle d'une urine à 20 gr. d'urée par litre. L'urine d'un individu bien portant donne des chiffres compris entre 12,5 et 15 ; parmi les urines pathologiques les unes sont plus réductrices, les autres moins réductrices que l'urine normale. Dans le premier groupe se rangent

les urines provenant de malades atteints d'affections chroniques (diabète, tuberculose, cancer, etc.); dans les maladies aiguës, le pouvoir réducteur est inférieur à la normale. Ce pouvoir réducteur, dans chaque maladie, n'est pas caractérisé par un chiffre fixe, ce chiffre varie avec le degré de la maladie.

G. ANDRÉ.

Contribution à l'étude d'une oxyptomaine; ŒCHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. 129, p. 109; 10.7.99). — L'auteur décrit le bromhydrate, le chloroplatinate, le chloroaurate, le chloromercurate d'une oxyptomaine $C^8H^{11}AzO$ qu'il a étudiée antérieurement et qui prend naissance dans l'action de H^2O^2 sur une ptomaine pyridique. Ces sels sont stables en présence de l'eau froide, ce qui les rapproche des sels similaires des ptomaines pyridiques; ils en diffèrent en ce qu'ils ne sont pas *modifiés*, mais *décomposés* par l'eau tiède ou bouillante.

G. ANDRÉ.

Dosage du gaz carbonique au Mont-Blanc; MAURICE de THIERRY (*C. R.*, t. 129, p. 315; 31.7.99). — L'auteur, utilisant la méthode employée journellement par MM. Albert Lévy et Marboutin à l'Observatoire municipal de Montsouris, a trouvé que la quantité de CO^2 diminue très peu avec l'altitude, ainsi que de Saussure l'avait déjà remarqué en 1828.

100 mètres cubes d'air pris à 3050 mètres d'altitude contiennent $25^1,9CO^2$ au lieu de $32^1,1$ à Montsouris.

G. ANDRÉ.

Sur le dosage volumétrique du zinc; POUGET (*C. R.*, t. 129, p. 45; 3.7.99). — L'auteur utilise, pour doser le zinc, la méthode que Rollet et Campredon emploient pour le dosage du soufre. On précipite par H^2S la dissolution de zinc et on met ZnS formé en contact avec un volume connu et en excès d'une liqueur titrée d'iode lequel produit la réaction : $ZnS + I^2 = ZnI^2 + S$; après quelques minutes, on mesure l'iode restant par l'hyposulfite. Pour éviter la filtration et le lavage de ZnS , l'auteur ajoute à la solution acide de zinc de l'acétate de sodium, puis AzH^3 jusqu'à formation d'un ppté persistant, puis un excès d'une solution saturée de H^2S ; on fait bouillir jusqu'à disparition de H^2S (trois quarts d'heure). Après refroidissement, on ajoute la liqueur titrée d'iode : au bout de quelque temps, le soufre nage au sein de la liqueur brune, mais limpide.

G. ANDRÉ.

Nouveau mode de dosage acidimétrique des alcaloides; Elie FALIÈRES (*C. R.*, t. 129, p. 110; 10.7.99). — L'auteur, pour

éviter l'emploi des indicateurs colorés dans le titrage des alcaloïdes, s'adresse à la solution d'oxyde de cuivre ammoniacal (dissolution de 10 gr. SO^4Cu dans 500 cc. d'eau, addition d'ammoniaque jusqu'à redissolution du ppté, puis addition d'eau pour faire 1000 cc.). On obtient au terme de la réaction avec cette liqueur un ppté d'oxyde de cuivre qui trouble, de la façon la plus apparente, le liquide en expérience : on prend le titre par rapport à l'ac. sulfurique déci-normal. 10 centigr. d'alcaloïde sont introduits dans un vase avec 20 cc. SO^4H^2 déci-normal; on dispose le vase sur un fond noir et, après dissolution, on verse la liqueur d'épreuve jusqu'à formation d'un louche persistant. Le volume de solution de CuO ammoniacal consommé représente seulement l'acide libre; soustrait de 20 cc., il exprime l'acide combiné à l'alcaloïde et, par suite, le poids même de cet alcaloïde. L'auteur a obtenu des titrages satisfaisants avec la spartéine, la morphine, la codéine, la cinchonine, la strychnine, l'atropine, etc. G. ANDRÉ.

Sur l'élimination de l'azote et du phosphore chez les nourrissons; OECHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. 129, p. 223; 24.7.99). — L'auteur cite les chiffres qu'il a obtenus dans ses expériences.

Les rapports $\frac{\text{Az}}{\text{P}^{\text{O}_5}}$ qu'il a calculés sont presque identiques à ceux qu'a publiés récemment Keller. G. ANDRÉ.

Les égols, nouveaux antiseptiques généraux; E. GAUTRELET (*C. R.*, t. 129, p. 113; 10.7.99). — Le nom générique d'*égols* est donné par l'auteur aux ortho-nitrophénol (crésol-thymol) parasulfonates de mercure et de potassium; on les différencie par les dénominations de *phénégol*, *créségol*, *thymégol*. Ces égols sont des composés très stables; l'ébullition avec SO^4Fe les réduit à l'état de sels amidés incolores; ils se présentent sous forme de poudre rouge brun soluble dans l'eau, neutre, ni caustique, ni irritante, ne coagulant pas les albumines, précipitant les toxines. Les égols ne sont pas toxiques; ce sont des bactéricides forts.

G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 10 NOVEMBRE 1899.*Présidence de M. HANRIOT.*

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. E. VITREBERT, chimiste à la Société industrielle de Mios (Gironde), présenté par MM. HANRIOT et BÉHAL;

M. le Dr Joaquin OLMEDILLA Y PUIG, calle de la Victoria, n° 8, à Madrid, présenté par MM. HANRIOT et BÉHAL;

M. René FERDINAND, pharmacien de 1^{re} classe, à l'Isle-Adam (Seine-et-Oise), présenté par MM. DELÉPINE et FOURNEAU.

M. le Dr Alberto URCELAY, pharmacien de 1^{re} classe, à Mérida; Yucatan (Mexique), présenté par MM. BÉHAL et VALEUR.

M. le Dr Fernando PATRON CORREA, pharmacien, professeur de chimie, à Mérida; Yucatan (Mexique), présenté par MM. BÉHAL et VALEUR.

M. DUCRU a déposé un pli cacheté à la date du 20 septembre.

M. BOUVEAULT a déposé un pli cacheté à la date du 1^{er} octobre.

M. MOUNEYRAT a déposé un pli cacheté à la date du 6 octobre.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Le Traité élémentaire de mécanique chimique fondée sur la thermodynamique, par P. Duhem. Tome IV : « Les mélanges doubles, statique chimique générale des systèmes hétérogènes »;

Un volume intitulé : *Lois générales de la chimie*, par G. Chesman.

Une note de M. Delecœur intitulée : *Dosage des cendres dans les matières grasses*;

Les discours prononcés à la Séance générale du Congrès des Sociétés savantes;

La *Revue générale de chimie pure et appliquée*, de M. F. Joubert.

Les *Annales de la Brasserie et de la Distillerie*, de Fernbach.

Les *Sources bibliographiques des sciences chimiques*, de M. Jules Garçon;

La liste des prix de la Société industrielle de Mulhouse;

Sept numéros de la publication mensuelle le *Mois scientifique et industriel*;

Le *Bulletin mensuel de la chambre de commerce française de Montréal*;

Le septième volume de *Roscoe-Schorlemmer's ausführliches lehrbuch der chemie*, de Jul. Wilh. Brühl;

Einführung in die chemie in leichtfasslicher Form, de Lassar-Cohn;

Sammlung chemischer und chemisch technischer Vorträge. Über den Raum der atome, de J. Traube;

United States geological survey, publié sous la direction de Charles-D.-Walcott (eighteenth annual report 1896-1897 et nineteenth annual report 1897-1898);

The year book for colorists et dizers;

Fortieth annual report for the year 1897 de l'Académie des Sciences de Chicago;

Curing and fermentation of cigare leaf tobacco, par Oscar Læw;

Noticia sobre a vida e os trabalhos scientificos, de Charles Friedel, par Ferreira da Silva;

O prof. Ferreira da Silva. Notas biographicos, par Alberto d'Aguiar;

Apuntes biograficos del eminente quimico Berzelius, par le Dr don Joaquin Olmedilla;

Leonardo de Vinci pintor y quimico de los siglos, XV et XVI;

Conférence faite par M. le Dr Joaquin Olmedilla y Puig;

Annali della regia scuola superiora di agricoltura in Portici.

M. HANNOT s'exprime en ces termes : Quelques mois à peine se sont écoulés depuis la mort de Friedel, que la Société chimique est frappée d'un nouveau deuil dans la personne d'un de ses anciens présidents, Scheurer-Kestner.

Scheurer était né à Mulhouse le 11 février 1833 et fit ses premières études à Strasbourg et à Thann, sur cette terre d'Alsace si fertile en hommes éminents et surtout en chimistes. A l'âge de 20 ans, il vint à Paris et entra au laboratoire de son compatriote Wurtz, qui lui inspira l'amour de la chimie. Il rentra bientôt en

Alsace dans la fabrique de son père, mais sans interrompre ses recherches de chimie.

Aussi, quelques années plus tard, lors de son mariage avec M^{lle} Kestner, il n'hésita pas à quitter l'industrie des toiles peintes pour prendre la direction de l'importante usine de produits chimiques de Thann qu'il développa considérablement et qu'il reconstruisit, partiellement au moins, à Giromagny, en territoire français, après la guerre terrible qui nous enleva deux provinces. C'est également de cette époque que date son entrée dans la vie politique où il fut non moins éminent. Successivement député, puis sénateur inamovible, il fut appelé par l'estime de ses collègues à la vice-présidence du Sénat.

Scheurer ne cessait de proclamer la nécessité du rapprochement entre la science et l'industrie. Il prêcha lui-même d'exemple et ses nombreuses recherches scientifiques ont toutes été provoquées par une préoccupation industrielle; c'est ainsi que ses recherches sur l'industrie de l'acide sulfurique, sur les sels de fer et les sels d'étain, sur l'aniline et bien d'autres sujets se rattachent directement aux produits qu'il fabriquait. Le plus important de ses travaux et celui qui l'a occupé le plus longtemps est la détermination du pouvoir calorifique des divers combustibles; ici encore il a montré tout le service que peuvent rendre les méthodes scientifiques quand on les transporte dans le domaine de l'industrie.

Scheurer était un des plus anciens membres de la Société dont il fut, je crois, le premier membre correspondant; il fut aussi l'un des plus actifs, se consacrant avec ardeur à l'organisation d'une section de chimie industrielle qui ne devait malheureusement point réussir, et nous apportant la primeur de ses travaux. Aussi la Société le maintint-elle presque d'une façon continue dans son conseil, et l'appela-t-elle à la présidence en 1894. A ce moment, les dépenses l'emportaient sur les recettes et l'avenir même de la Société était incertain. Scheurer organisa une souscription parmi ceux qui s'intéressent à la chimie et, grâce à son activité et à son dévouement, put réunir une somme de 130,000 francs qui nous sauva définitivement. C'est donc une dette de reconnaissance que le Conseil a entendu payer en décidant que le souvenir de Scheurer serait perpétué dans notre salle de séances soit par un buste, soit par un médaillon, et en ouvrant une souscription pour honorer celui qui fut notre ami et notre bienfaiteur.

M. CHARABOT fait hommage à la Société d'un ouvrage intitulé : *les Huiles essentielles et leurs principaux constituants*, qu'il a fait en collaboration avec MM. Dupont et Pillet.

M. LE CHATELIER présente la traduction qu'il vient de faire de l'ouvrage de J. Willard-Gibbs, intitulé : *Equilibre des systèmes chimiques*.

M. Eugène CHARABOT communique à la Société les résultats de ses recherches sur la genèse des terpènes, du linalol et de l'acétate de linalyle dans l'essence de bergamote. Pendant la maturation du fruit, l'essence s'enrichit en éther; en même temps, la proportion du linalol diminue et celle des terpènes (limonène et dipentène) augmente sans que la proportion relative de ces deux carbures subisse la moindre variation. Le mécanisme suivant lequel ces divers principes se transforment les uns et les autres se déduit aisément de ces faits : le linalol, provenant probablement de l'hydratation d'un terpène acyclique possédant un carbone quaternaire rattaché à un groupement CH_3 , s'éthérifie partiellement sous l'influence de l'acide libre en même temps qu'une autre portion de cet alcool terpénique se déshydrate en donnant naissance à un mélange de limonène et de dipentène.

Le linalol se forme surtout pendant le développement du fruit; il s'éthérifie ensuite et se déshydrate notamment pendant la maturation.

MM. Ch. et G. TANRET, en faisant agir sur la xanthorhamnine le ferment, la rhamninnase, qu'on retire des fruits du *rhamnus intectoria*, ont dédoublé ce glucoside en un sucre, le *rhamninnose*, et en produits divers sur lesquels ils reviendront plus tard. — Le rhamninnose $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$ est un saccharotriose lévogyre ($\alpha_D = -41^\circ$) que les acides étendus dédoublent en 2 mol. de rhamnose et 1 mol. de galactose. Il fixe 2H avec l'amalgame de Na et le nouveau sucre s'hydrolyse en donnant 1 mol. de dulcité et 2 mol. de rhamnose. — Avec le brome il se transforme en acide rhamninnotritionique $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{15}$, lequel s'hydrolyse sous l'influence des acides étendus en donnant 2 mol. de rhamnose et 1 mol. d'ac. galactonique.

M. MAQUENNE décrit un nouveau mode de préparation de l'acide azélaïque qui consiste à oxyder les acides gras de l'huile de ricin par le permanganate de potassium en excès; rendement de 20 0 0 environ.

Il signale en même temps la présence de la dulcité dans la miellée de l'*Evonymus Japonica*, substance dont la formation est provoquée par un puceron, identique à celui du fusain d'Europe.

Enfin M. Maquenne donne la description d'une trompe à mercure de construction simple qui donne facilement le vide sec sans matières desséchantes.

M. BÉHAL fait l'historique des anhydrides mixtes, il rappelle que dans ces derniers temps leur existence a été mise en doute par Rousset et que cette idée a prévalu.

Il montre que ces anhydrides existent en réalité, qu'on ne les a obtenus qu'à l'état impur et qu'à l'inverse des expériences d'Autenrieth, c'est le reste le moins carboné qui entre en jeu dans toutes les réactions donnant des amides, des hydrazides, des éthers et des chlorures d'acides.

M. WYROUBOFF communique des observations sur le dosage de l'acide sulfurique en présence du fer.

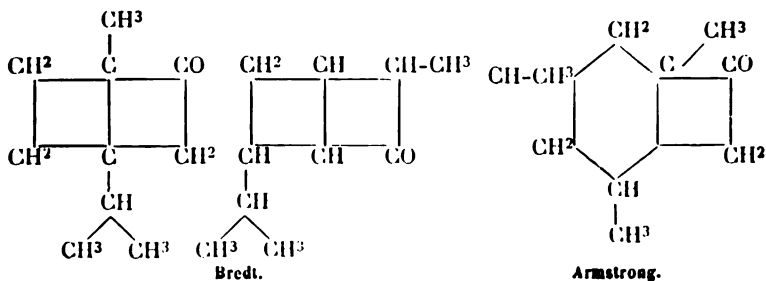
M. LABBÉ signale une préparation très avantageuse de l'aldéhyde anisi que, par oxydation de l'anéthol au moyen d'acide azotique étendu, en solution dans l'acide acétique cristallisable. Les rendements en aldéhyde ainsi obtenus sont beaucoup plus satisfaisants qu'avec les autres méthodes (69 à 70 0/0 environ du rendement théorique).

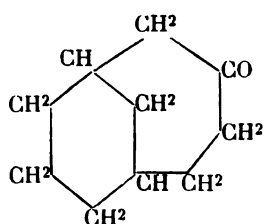
MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 212. — Sur la formule de constitution du camphre ; par M. L. BOUVEAULT.

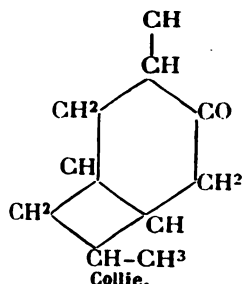
Dans mon premier travail sur ce sujet, en 1892 [*Bull.* (3), t. 7, p. 527], j'ai, avec de nombreux chimistes, adopté cette idée que le camphre était un corps saturé et, comme Armstrong, Collie, Oddo, Bredt, j'ai songé à expliquer cette saturation par l'existence dans sa molécule de deux chaînes fermées. La formule que j'ai proposée alors était basée sur deux idées nouvelles :

1° La seconde chaîne fermée du camphre, au lieu d'être latérale, comme dans les formules de mes prédécesseurs,





Oddo.



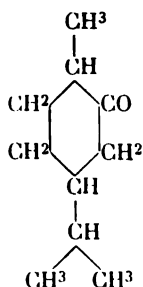
Collie.

peut fort bien être transversale et unir deux sommets en para ;

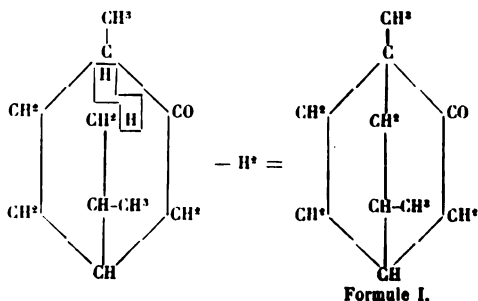
2° Le groupe isopropyle du cymène n'existe pas tout formé dans la molécule du camphre, mais doit prendre naissance par la rupture de cette nouvelle chaîne.

Ma formule s'est rapidement trouvée en contradiction avec des expériences importantes et a dû être abandonnée, mais les principes sur lesquels elle était fondée lui ont survécu et, repris par un autre, ont fourni une belle carrière.

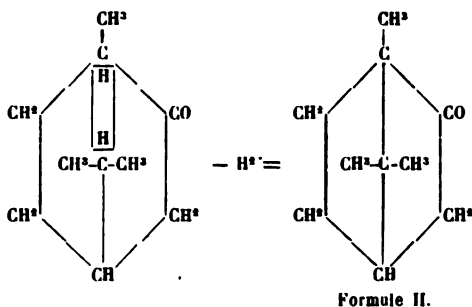
La formule de Kékulé répondait au désir de rattacher le camphre à l'acétone saturée



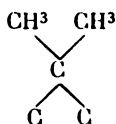
qui contient deux atomes d'hydrogène de plus que lui et possède le noyau du cymène. Adoptant sur ce point les idées de Kékulé, je ne les ai modifiées que dans la manière d'enlever à cette acétone les deux atomes d'hydrogène surnuméraires. Je l'ai fait en créant, à l'aide du groupe isopropyle, une seconde chaîne transversale en para.



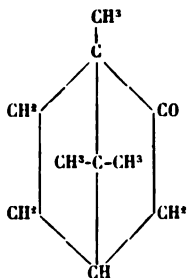
Cette formule n'était en contradiction avec aucun des faits connus à l'époque ; je l'ai proposée sans songer que la même fermeture était possible d'une seconde manière (formule II) et de cette seconde manière seulement, et que tous les raisonnements qui m'avaient conduit à adopter la formule I s'appliquaient aussi bien à la formule II



L'année suivante, MM. Kœnigs et Hoerlin (*D. ch. G.*, t. 26, p. 2044), en oxydant par l'acide nitrique l'acide sulfocamphylique, dérivé immédiat de l'acide camphorique, obtinrent de l'acide diméthylmalonique, ce qui rendait presque certaine la présence, dans ces deux acides et par suite dans le camphre, du groupement



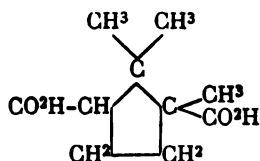
Cet événement, qui ruinait la formule de M. Bredt et du même coup la mienne, conduisit ce savant à présenter la seconde formule qui porte son nom



et qui se trouve identique à celle que j'ai représentée plus haut sous le nom de formule II. Or, je répète que les formules I et II dérivent toutes les deux au même titre des raisonnements et des

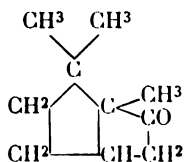
hypothèses faits par moi en 1892. M. Bredt a-t-il connu mon travail ou est-il arrivé à son insu aux mêmes conclusions que moi? C'est sans doute cette dernière supposition qui est exacte, car il a complètement négligé de me citer.

Cette seconde formule de M. Bredt avait tous les avantages de la mienne, puisqu'elle découlait des mêmes principes, de plus elle expliquait les expériences nouvelles. Je la considérais comme exacte quand, en 1895, vinrent à paraître les travaux de M. Noyes (pour la bibliographie, voir *Bull.*, t. 17, p. 992) qui, rapprochés de ceux antérieurs de M. Walker, démontrent, d'une manière qui semble évidente, la présence dans l'acide camphorique du groupement succinique. Or, la formule de M. Bredt conduit à faire de l'acide camphorique un dérivé glutarique

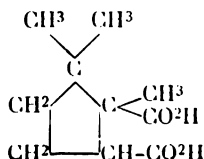


Cette contradiction ébranla ma confiance dans la formule de Bredt; j'en cherchai alors une autre permettant d'expliquer ces nouveaux faits. Je m'aperçus rapidement qu'il était impossible d'expliquer la formation de tous les dérivés du camphre, sans admettre des transpositions moléculaires, même assez compliquées; je résolus alors de ne baser les raisonnements qui devaient me conduire à faire choix d'un schéma que sur des réactions se faisant à basse température et en présence de réactifs réputés pour ne pas causer de transpositions.

Je trouvai ma seconde formule



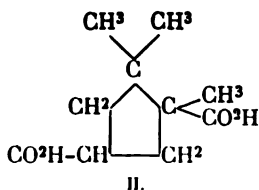
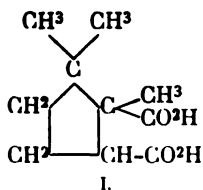
d'où découle pour l'acide camphorique.



peu après, vers le milieu de 1895, mais je ne la publiai pas immédiatement, craignant que des expériences nouvelles ne vinssent l'infirmier à son tour.

Ce fut le contraire qui arriva : les expériences de M. Balbiano, sur l'oxydation manganique de l'ac. camphorique, de MM. Béhal et Tiemann sur les dérivés de l'acide β -campholénique, de M. Perkin sur la fusion alcaline de l'acide camphorique, de M. Blanc sur l'acide isolauronolique et ses dérivés, d'autres encore apportèrent à mon nouveau schéma une confirmation si éclatante que je me décidai à le publier à la fin de 1897.

Une année avant, en 1896, M. Perkin junior, à la suite d'un travail sur les acides α et β -camphyliques, fit remarquer que les résultats obtenus par lui ne s'expliquaient pas avec les formules données à l'acide camphorique par Bredt ou Tiemann, tandis qu'ils se comprendraient aisément si l'on donnait à l'acide camphorique l'une des deux formules :



M. Perkin marquait une préférence pour la formule I qui, comme on a déjà dû le remarquer, est identique à la mienne.

Le travail de M. Perkin ne fut malheureusement pas connu de moi ; il parut, en effet, dans les *Proceedings of chemical society*, publication pour ainsi dire inconnue en France, et qui ne se trouve pas dans les bibliothèques universitaires. Si j'avais connu ce travail, je l'aurais cité, mais je n'en aurais pas moins publié le mien, sous la même forme, d'abord parce que j'étais depuis longtemps en possession de cette formule et surtout parce que mon mémoire constituait un très réel progrès. Au lieu de présenter, comme l'a fait M. Perkin une certaine formule comme probable (cette probabilité étant partagée par une autre formule) j'ai donné de cette formule une démonstration contre laquelle aucun argument n'a encore été produit. Mes différents mémoires sur cette question constituent d'ailleurs un travail d'ensemble qui comprend, outre l'acide camphorique, le camphre et ses dérivés les plus éloignés.

Il est d'ailleurs important de remarquer que dans ses publications suivantes sur le même sujet, M. Perkin a abandonné la formule I et adopté la formule II. Cette option s'était sans doute déjà

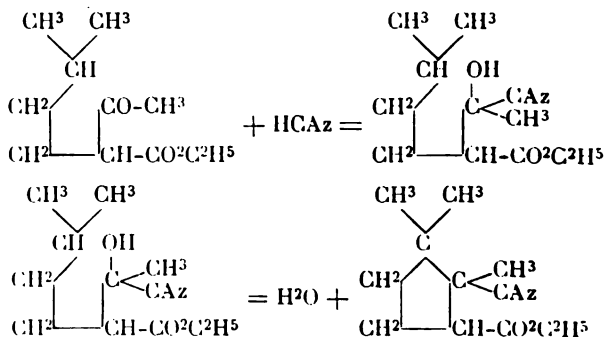
faite au moment où j'ai publié mes divers mémoires; ces derniers ne semblent avoir produit à l'époque aucun effet sur l'esprit de M. Perkin, car ses publications subséquentes ont été employées à combattre énergiquement la formule I, au bénéfice de la formule II.

Aujourd'hui M. Perkin semble ébranlé dans ses convictions, car ses idées ont rencontré dans le monde scientifique un accueil très peu favorable.

Dans un tout récent mémoire (*Chem. Soc.*, 1899, t. 76, p. 909), il fait remarquer que la formule I, qu'il a indiquée le premier en 1896, est connue sur le continent sous le nom de formule de *Bouveault*. Cette simple phrase ne constitue pas une réclamation de propriété. M. Perkin s'est certainement senti gêné pour revendiquer une idée qu'il n'a cessé de combattre depuis deux ans, et cela au moment où cette idée semble près de triompher. M. Perkin a fait mieux : au lieu de faire une réclamation, il a fait un travail qui s'il n'est pas arrivé au but cherché, est cependant intéressant. Il a cherché à faire la synthèse de l'édifice atomique représenté par la formule I, dans le but de le comparer avec l'acide camphorique.

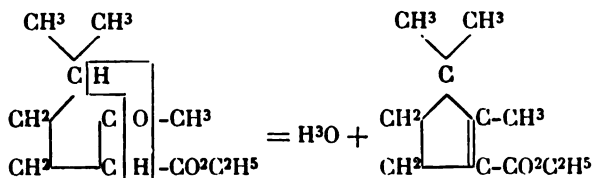
J'ajouterai que, de mon côté, j'ai fait des recherches du même ordre et qui ont été suivies du même insuccès. J'ai cherché à établir par la synthèse la constitution de l'acide isolauronolique. On se rappelle comment M. Blanc a élégamment démontré la constitution que j'avais prévue pour cet acide.

Parmi les nombreux essais que j'ai faits dans ce but et dont quelques-uns sont encore en cours, j'en ai fait un qui a les plus grands rapports avec la tentative de M. Perkin. Ce dernier a condensé l'éther isoamylacétylacétique avec l'acide cyanhydrique et a cherché à déshydrater avec fermeture de la chaîne l'éther obtenu :



J'ai, de mon côté, cherché simplement à déshydrater ce même

éther isoamylacétylacétique, qui devait me fournir l'isolauronolate d'éthyle :

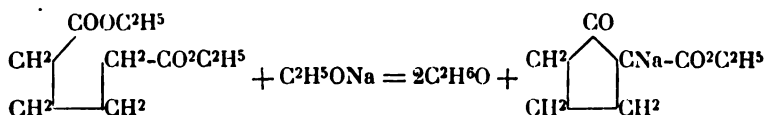


J'ai essayé une foule de procédés de déshydratation : oxychlorure et pentachlorure de phosphore, acide sulfurique concentré, chlorures de zinc et d'aluminium. Tous ces corps, ou n'ont pas réagi, ou ont détruit une grande partie du produit employé en respectant le reste. Certains m'ont donné avec un mauvais rendement de l'acide isoamylacétique.

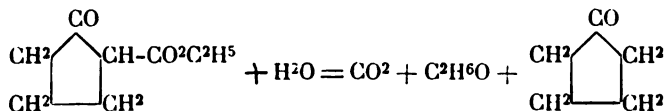
N° 213. — Synthèse de dérivés du cyclopentane au moyen de l'adipate d'éthyle; par M. L. BOUVEAULT.

La plupart des chimistes s'accordent actuellement à faire de l'acide camphorique un dérivé du cyclopentane. J'ai pensé qu'il y aurait intérêt à connaître les corps les plus simples se rattachant à cette série et j'ai songé à employer pour les obtenir une méthode succinctement exposée en 1894 par M. Dieckmann [*D. ch. G.*, t. 27, p. 102; *Bull.* (3), t. 12, p. 495].

M. Dieckmann a condensé l'adipate d'éthyle au moyen de l'éthylate de sodium : la condensation se fait suivant le schéma :



Il n'a pas isolé cet éther β -cétonique, mais il en a montré l'existence par la formation d'un sel de cuivre et par l'examen de ses produits de dédoublement par l'acide sulfurique étendu, dans lesquels il a trouvé la *cyclopentanone* formée suivant l'équation :



et qu'il a identifiée, à l'aide de son oxime, avec le produit de la calcination de l'adipate de calcium.

Il a enfin constaté que le pimélate normal d'éthyle se prête à une condensation analogue.

Le cyclopentanonecarbonate d'éthyle est le plus simple des éthers β -cétoniques cycliques; il était intéressant de le préparer à l'état de pureté, de rechercher jusqu'à quel point il participait aux propriétés si curieuses et si précieuses de l'acétylacétate d'éthyle et de déterminer de quelle utilité il pouvait être pour la synthèse.

Je suis arrivé à préparer ce corps avec un rendement presque quantitatif: voici comment il convient d'opérer.

L'adipate d'éthyle dissous dans son poids de toluène est additionné d'une molécule de sodium bien propre en gros morceaux; le tout est ensuite maintenu au bain d'huile à 120-140° pendant quatre heures. Le produit de la réaction est, après refroidissement, introduit dans une solution d'acide acétique à 10 0/0 en excès. La couche huileuse contient le toluène, le cyclopentanonecarbonate d'éthyle et l'adipate inaltéré qui est peu abondant. On ne peut songer à séparer ces deux corps par la distillation fractionnée, car les deux points d'ébullition sont trop rapprochés, mais on peut précipiter l'éther cétonique, à l'état de sel de cuivre, en agitant l'huile avec une solution d'acétate de cuivre. J'arrive bien plus simplement au résultat en agitant cette huile avec une lessive de potasse à 15 0/0 en excès; une seconde agitation avec une petite quantité de potasse forte enlève l'éther restant. Les deux liqueurs alcalines sont mélangées, acidifiées par l'acide acétique. Il ne reste plus qu'à séparer l'huile, agiter à l'éther, laver le tout au carbonate de sodium, chasser l'éther et distiller dans le vide, pour obtenir l'éther cherché à l'état de pureté parfaite. Tout l'adipate d'éthyle qui n'a pas été condensé est retrouvé dans le toluène; il ne se forme pour ainsi dire pas de goudron. Il ne faudrait pas dans l'agitation remplacer la potasse par la soude, car le sel de sodium est très peu soluble et se dépose à l'état solide, ce qui est très gênant.

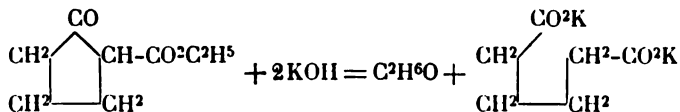
Le cyclopentanonecarbonate d'éthyle constitue un liquide huileux incolore, bouillant à 113° sous 22 mm. $d_4 = 1,0976$, et d'une odeur acétylacétique. Il répond à la formule $C^8H^{12}O^3$. Son analyse donne, trouvé: C, 61.21; H, 7.92 — calculé pour $C^8H^{12}O^3$: C, 61.54; H, 7.69.

Les propriétés acides sont plus marquées que celles de l'acétylacétate; ses sels de potassium et de sodium cristallisent très aisément et ne sont pour ainsi dire pas dissociés par l'eau.

Son sel de cuivre obtenu par précipitation et essorage est très soluble dans le chloroforme et donne une solution violette; il cris-

tallise dans un mélange de ce dissolvant et de pétrole, en fines lamelles vertes fondant à 183°.

On connaît par M. Dieckmann le dédoublement de ce corps par les acides étendus, en acide carbonique, alcool et cyclopentanone. J'ai constaté que la potasse alcoolique à l'ébullition hydrate le cyclopentanonecarbonate d'éthyle en adipate de potassium :



Les propriétés essentielles du cyclopentanonecarbonate d'éthyle sont donc tout à fait comparables à celles de l'acétylacétate.

Le cyclopentanonecarbonate d'éthyle fournit avec l'acétate de phénylhydrazine, une hydrazone huileuse que je n'ai pas étudiée davantage, mais qui n'est certainement pas un dérivé du pyrazol. Je n'ai pas encore vérifié si à l'aide de déshydratants, on pourrait obtenir cette réaction condensante.

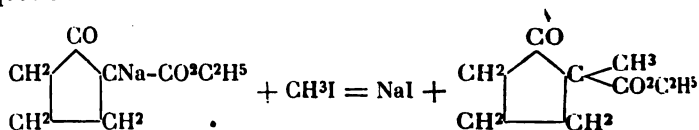
La semicarbazide se comporte comme le réactif précédent ; elle fournit une *semicarbazone* cristallisée en belles aiguilles blanches fondant à 143°. Son analyse donne, trouvé : Az, 19.88. — Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^3 + \text{CH}^5\text{Az}^3\text{O} - \text{H}^2\text{O} = \text{C}^9\text{H}^{13}\text{Az}^3\text{O}^3$: Az, 19.72.

Il semble donc que la tendance à donner des corps à chaîne fermée pyrazolique, si marquée pour l'acétylacétate, soit fortement atténuée dans le cyclopentanonecarbonate, si toutefois elle existe encore.

Le dérivé sodé du cyclopentanonecarbonate d'éthyle peut comme celui de l'acétylacétate servir de point de départ à l'obtention de nombreux dérivés.

Action des iodures alcalins sur le dérivé sodé. — On peut traiter directement par la quantité correspondante d'iodure de méthyle le produit brut de l'action du sodium sur l'adipate d'éthyle. J'ai renoncé à ce procédé qui fournit le produit cherché mêlé à de l'adipate d'éthyle en excès. J'obtiens au contraire le *méthylecyclopentanonecarbonate d'éthyle* avec un rendement théorique opérant comme suit : J'ajoute une molécule d'éthylate de sodium en solution dans l'alcool absolu à une molécule de cyclopentanonecarbonate d'éthyle. Il se précipite aussitôt le dérivé sodé, presque insoluble dans l'alcool ; on chauffe quelques instants pour compléter la réaction, puis, après refroidissement on ajoute l'iodure de méthyle par petites portions. La réaction se produit aussitôt avec échauffement. On chauffe quelques instants, puis on précipite par l'eau.

Le *méthylcyclopentanonecarbonate d'éthyle*, obtenu suivant l'équation :

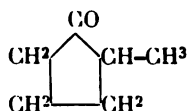


constitue une huile incolore, bouillant à 108° sous 22^{mm} $d_4 = 1,0529$.

Il se comporte comme son homologue inférieur vis-à-vis de la phénylhydrazine et de la semicarbazide, mais il s'en distingue en ce qu'il est insoluble dans les alcalis.

La *semicarbazone* forme de beaux cristaux blancs, solubles dans les dissolvants neutres, solubles aussi dans l'alcool étendu, un peu solubles dans l'eau bouillante et fondant à 153° . Son analyse donne, trouvé : C, 54.70 ; H, 7.62. — Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{Az}^3\text{O}^3$: C, 54.86 ; H, 7.48.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant décompose assez lentement cet éther cétonique en acide carbonique, alcool et α -méthylcyclopentanone :



la réaction se fait mieux en tube scellé.

L' α -méthylcyclopentanone constitue un liquide incolore, bouillant à 139° , dont l'odeur est voisine de celle de son homologue inférieur mais rappelle légèrement celle de la benzaldéhyde. Elle se combine assez rapidement au bisulfite de sodium, en donnant une combinaison cristalline, décomposable par le carbonate de sodium. Son analyse donne, trouvé : C, 72.98 et 73.50 ; H, 10.26 et 10.33. — Calculé pour C, 73.47 ; H, 10.20 ; $d_4 = 0,7379$.

Son *oxime* est un liquide huileux, bouillant à 103° sous 22^{mm} . Je l'ai transformée en *benzoate* au moyen du chlorure de benzoyle en présence de pyridine. Cet éther, forme de beaux cristaux blancs, très solubles, fondant à $63^\circ,5$. Son analyse donne, trouvé : C, 71.53 ; H, 7.29. — Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{10}=\text{Az}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}^6\text{H}^5 = (\text{C}^{13}\text{H}^{15}\text{Az})^2$: C, 71.89 ; H, 6.91.

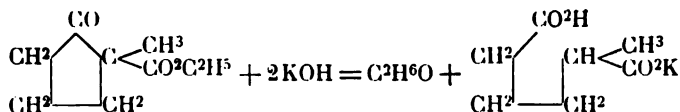
J'ai régénéré l'oxime de ce benzoate cristallisé, elle est restée liquide.

La *semicarbazone* de cette acétone forme des cristaux blancs, peu solubles dans l'éther, et fondant à 184° .

Cette acétone a déjà été obtenue par calcination de l' α -méthyl-

adipate de calcium (Montemartini, *Atti Lincei*, 1896, t. 2, p. 228 ; *Bull.* (3), t. 18, p. 549), mais la semicarbazone décrite par l'auteur fond à 171°, ce qui semble indiquer que son acétone n'était pas pure.

Si au lieu de saponifier le méthylcyclopentanonecarbonate d'éthyle par les acides, on emploie les alcalis, on obtient un résultat tout différent. La potasse aqueuse est sans action, mais la potasse alcoolique, à l'ébullition, hydrate l'éther en ouvrant la chaîne fermée ; on obtient le sel de potassium de l'acide α -méthyladipique :



L'acide α -méthyladipique ainsi obtenu fond à 60° et est identique au produit obtenu de synthèse par Perkin et Bone (*Chem. Soc.*, t. 67, p. 108 ; *Bull.* (1), t. 14, p. 1030) et par Montemartini (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2058 ; *Bull.*, t. 16, p. 1874).

Cette formation d'acide α -méthyladipique est surtout intéressante par la généralisation qu'on en peut faire. Il est intéressant également de pouvoir, par l'intermédiaire du cyclopentanonecarbonate d'éthyle, transformer l'acide adipique dans ses homologues substitués.

Si dans la saponification du méthylcyclopentanonecarbonate d'éthyle, on n'emploie pas un fort excès d'alcali, cette saponification est incomplète et donne naissance au sel de l'éther mono-

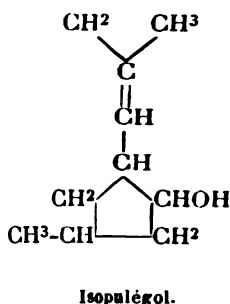
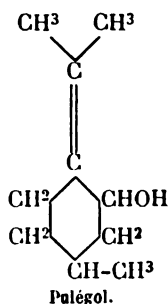
$$\text{CO}_2\text{K}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$$

acide $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ qui résiste davantage à la saponification.

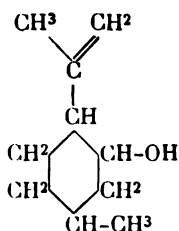
N° 214. — Sur la cyclisation naturelle du citronnellal par M. H. LABBÉ.

M. F. Tiemann (*Ber.*, t. 29, p. 913) a signalé le premier la transformation du citronnellal en un alcool cyclique dénommé isopulégol. Cet alcool, formé par cyclisation de la chaîne du citronnellal, n'est pas, en effet, d'après ce savant, complètement identique au pulégol naturel. Il en diffère par son point d'ébullition, de 8 à 10 degrés moins élevé, et très légèrement par ses propriétés optiques. Les écarts trouvés sont, du reste, de ceux qu'on pourrait expliquer par l'impureté chimique d'un pareil composé. Pour ex-

plier ces variations, M. Tiemann a primitivement supposé que, sous l'influence des agents acides qui réalisent la transformation du citronnellal, l'isomérisation s'effectue par l'intermédiaire des carbones 4 et 8 au lieu des carbones 3 et 8, d'où les schémas suivants pour représenter la constitution des deux produits :



Tout récemment M. Harner a cru devoir attribuer l'isomérisie à une migration dans la double liaison qui donne à l'isopulégol la forme suivante :



Quoiqu'il en soit, ayant constaté l'extrême facilité avec laquelle le citronnellal pur et rectifié s'altère, même dans les flacons très bien bouchés, j'ai cherché à déterminer la nature du produit de transformation naturelle du citronnellal, sous l'influence du temps.

Du citronnellal, provenant de l'essence de citronnelle purifié par extraction bisulfique et rectification ultérieure et bouillant ainsi à 112.5-114°.5 sous 24 mm. a été abandonné dans un flacon presque plein pendant 2 mois environ. Au bout de 1 mois, l'odeur du produit était déjà profondément modifiée. Au bout de 60 jours, l'odeur caractéristique du citronnellal avait complètement disparu et était remplacée par une odeur assez vive et menthée.

Après avoir agité cette huile avec du bisulfite, pour enlever le citronnellal non altéré, en très petite quantité, elle a été rectifiée à

la pression ordinaire. Le produit passait presque entièrement de 205 à 210°. Une deuxième rectification a permis d'isoler une portion bouill. à 205-208° ayant une très vive et agréable odeur menthée. La transformation cyclique fut soupçonnée aussitôt, mais elle n'avait pu s'effectuer sous l'influence d'un agent acide, n'ayant été, à aucun moment de la préparation, en contact avec l'un de ceux-ci. Du reste, l'alcool ainsi obtenu était libre et non éthérisé. La caractérisation de sa fonction fut tentée par ébullition avec l'anhydride phtalique dans le benzène cristallisable. Dans ces conditions, on n'a pas obtenu trace d'éther acide. Si, au contraire, on projette du sodium en petits fragments dans l'huile, il se dissout facilement dans celle-ci, et ce dérivé sodé se prête bien à l'obtention de l'éther acide.

Pour achever l'identification de l'alcool, son oxydation par le mélange chromique a été réalisée de la façon suivante : 10 gr. d'alcool ont été émulsionnés avec 100 gr. d'eau froide.

D'autre part, on a versé 95 gr. de mélange chromique (7^{sr}, 5 bichr. K, 10 ac. sulf. conc., 30 eau) par petites portions et en agitant, en ayant soin que la température du ballon ne dépasse jamais 30°. Par rectification ultérieure du produit de la réaction on a obtenu environ 6 gr. d'une huile bouillant à 210° à odeur absolument caractéristique de menthe Pouliot.

La cétone ainsi obtenue a été transformée en semi-carbazone, en solution hydroalcoolique de chlorhyd. de semi-carbazide et acétate de sodium. Au bout de 3 jours, on a précipité par l'eau et raffermi la masse huileuse dans la glace. Purifiée ultérieurement par cristallisation dans la ligroïne, son point de fusion a été de 171-172°. En séparant, par cristallisation dans l'éther, les 2 semi-carbazones isomériques, on a obtenu une semi-carbazone à point de fusion 169-170° et un deuxième produit fondant à 178-179°. Ce résultat a déjà été obtenu par M. Tiemann qui a indiqué tout récemment, fait que j'avais constaté et dont j'étais parti pour faire sur l'alcool cette étude approfondie, la présence de l'isopulégol dans le citronnellal commercial, provenant d'une extraction grossière de l'essence de citronnelle.

Les recherches que j'ai faites sur des huiles fraîches de citronnelle ne m'ont jamais permis de constater la présence de l'isopulégol dans ces dernières, et l'on peut incliner à penser que, lorsqu'il est en solution dans divers hydrocarbures, ou alcools terpéniques, le citronnellal présente une stabilité relative, tandis qu'isolé à l'état de pureté, il se transforme et se cyclise avec la plus grande facilité.

N° 215. — Sur la formation des citryl et citronnellyl-sulfates de baryum ; par M. H. LABBÉ.

Dans un récent mémoire, M. F. Tiemann (*Ber.*, t. 32, n° 8), après examen de la méthode *qualitative* de séparation publiée par MM. Flatau et Labbé a contesté certains résultats que ces auteurs n'avaient pas indiqués dans leur mémoire. La précipitation en solution aqueuse du citronnellyl-sulfate de baryum n'a jamais, en effet, été préconisée comme susceptible de donner une séparation quantitative des 2 aldéhydes citral et citronnellal. Dans ces conditions, et pour un mélange des 2 sels sodiques, la précipitation du sel barytique du citral a lieu aussi, en effet, quoique dans des *proportions beaucoup plus restreintes*, surtout lorsque la précipitation se fait à partir du dérivé bisulfitique provenant directement d'une essence telle que le lemon-grass.

M. F. Tiemann a publié, à ce propos, des chiffres qu'il nous a semblé indispensable de vérifier (exp. I et II du mémoire), tandis que l'on trouve au contraire (exp. III du mémoire) des chiffres d'une analyse de lemon-grass concordant très bien avec ceux qui ont été publiés par M. Labbé [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 77].

Pour déterminer d'une façon rigoureuse en quelles proportions s'effectuaient les précipitations barytiques dans le cas de dérivés bisulfitiques absolument ou relativement purs, les expériences de M. le professeur Tiemann ont été répétées et on a consigné ci-dessous les résultats obtenus :

Exp. 1. — On a dissous 5 gr. de dérivé bisulfitique sodique normal du citral dans 150 cc. d'eau distillée, et on a pris d'autre part 3 gr. de BaCl_2 et 15 cc. d'eau distillée.

En versant la solution II dans la solution I, il s'est formé un précipité assez volumineux ; on a laissé reposer 1/2 heure, puis après filtration, on a séché le précipité sur plaque poreuse. Son poids était :

$$P = 1,3.$$

Deux heures après, la solution filtrée avait laissé déposer un petit précipité qui, séché de la même façon, pesait :

$$P' = 0,35.$$

Enfin, 48 heures après, un nouveau précipité s'était formé dont le poids était :

$$P'' = 0,35,$$

On a donc :

$$P + P' + P'' = 2 \text{ gr.}$$

La théorie exige pour une précipitation quantitative 5,89.

De plus, le précipité ainsi formé était impur et contenait du sulfite de Ba, comme l'analyse a permis de s'en assurer. En effet, une prise d'échantillon sur le précipité total de 0^{gr},2349 a donné 0^{gr},0624 de Ba, ce qui correspond à 26,5 0/0, tandis que le citryl-sulfite de Ba pur exige 22,6; par un calcul simple, on trouve que ces chiffres correspondent à 17 0/0 environ de sulfite précipité, ce qui réduit le poids du sel organique à $2 - 0,34 = 1^{\text{gr}},66$, ou 27,9 0/0 de la quantité théorique.

Une autre expérience a montré que si on filtre dans les 5 premières minutes qui suivent la précipitation, on recueille en sel à peine 17 0/0 de la quantité théorique.

Exp. II. — On a pris 1 gr. de citronnelyl-sulfite de sodium, 30 cc. d'eau distillée, 0^{gr},8 de BaCl² et 8 cc. d'eau distillée.

En versant la deuxième solution dans la première, on obtient immédiatement un précipité volumineux, qui *n'augmente plus par la suite*. Ce précipité, séché sur plaque poreuse, pesait 0^{gr},93. La théorie exige 1,18. La précipitation est donc de 84,5 0/0.

Dans une deuxième expérience faite sur ces mêmes poids, le précipité pesait 0,95, ce qui donne 86,3 0/0.

Le dérivé obtenu dans ce cas est absolument pur, ainsi que le prouve l'analyse suivante : 0^{gr},1830 de matière ont donné 0^{gr},0411 de Ba, ou 22,40 0/0 et la théorie exige 22,57.

En résumé, pour les dérivés bisulfittiques suffisamment purs, la précipitation du citronnelyl sulfite de baryum est *immédiate* et se fait dans une proportion qui dépasse 80 0/0 et peut atteindre 85 à 86 0/0. Celle du citryl sulfite de Ba ne dépasse jamais 27 à 28 0/0. Dans les 5 premières minutes de la précipitation, la proportion atteint à peine 17 à 18 0/0.

Pour le cas des essences, il suffit de se reporter au mémoire de M. Tiemann et à celui de M. Labbé (*Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 77) pour constater que dans le lemon-grass la précipitation du citral se réduit à 8-9 0/0 (échantillons analysés par M. Labbé) et à 12-13 0/0 (échantillons de M. F. Tiemann), chiffres tout à fait analogues, dont les différences sont attribuables aux essences elles-mêmes. De plus, le précipité ainsi obtenu n'est pas le dérivé du citral pur; par régénération, l'odeur, en effet, n'est pas franche, et il a été impossible d'obtenir un point de fusion fixe et absolument net pour un acide citryl- β -naphhtocinchoninique préparé à partir de l'aldéhyde régénérée.

N° 216. — Sur le dosage du sucre urinaire des diabétiques;
par **MM. G. PATEIN et E. DUFAU.**

On dose généralement le sucre dans l'urine au moyen du saccharimètre ou de la liqueur de Fehling; il peut arriver que pour une même urine les résultats obtenus par ces deux méthodes ne soient pas concordants, aussi certains chimistes ont-ils cru pouvoir en conclure que la nature du sucre urinaire était variable. Landolph en particulier avance que les sucres diabétiques se présentent sous trois formes au moins :

1° Un sucre réduisant en jaune la liqueur de Fehling et donnant le même titre aux dosages par le saccharimètre, par la liqueur de Fehling et par fermentation;

2° Un sucre réduisant en rouge vif la liqueur de Fehling, réduisant une fois et demie plus que le sucre de raisin; le polarimètre indiquant une quantité de sucre bien moindre que la réduction;

3° Un sucre réduisant la liqueur de Fehling en rouge violacé, réduisant deux fois plus que le sucre de raisin; le polarimètre indiquant moitié moins de sucre que la réduction.

Contrairement aux assertions de Landolph, M. Le Goff extrait de l'urine des diabétiques de la *glycose pure* dont il a démontré d'une façon inattaquable l'identité avec la *glycose d* de E. Fischer [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. 9, p. 29, 1899].

Pareille divergence d'opinion s'est manifestée sur la nature du sucre contenu dans le sang. En effet, M. Hédon (*Soc. de Biol.*, 7 mai 1898) annonçait avoir isolé du sang un sucre *à peu près pur*, dont les titrages différaient suivant qu'ils étaient effectués au saccharimètre ou à la liqueur de Fehling. « Dans une analyse, dit-il, le polarimètre indiquait 21 gr. de glycose par litre, tandis que le titrage en décelait 36 gr. Il découle donc de cette constatation, ou bien que le sucre du sang diabétique est un sucre particulier différent de la glycose, ou bien qu'il représente un mélange de plusieurs sucres à propriétés optiques inverses ». M. Hanriot (*Soc. de Biol.*, 11 mai 1898), a de son côté, retiré du sang un sucre paraissant posséder un pouvoir rotatoire dextrogyre plus faible que celui de la glycose, et d'un pouvoir réducteur supérieur; mais par une purification plus complète, M. Hanriot put obtenir 6 gr. d'un composé donnant à l'analyse, au saccharimètre et à la réduction, des chiffres qui s'accordent avec la glycose; il en prépara de plus l'osazone et convertit ce sucre en parachloralose

fusible à 227° , ce qui caractérise nettement la *glycose d.* M. Hanriot ajoute qu'il a trouvé en outre dans les urines sucrées deux corps réducteurs n'ayant aucun pouvoir rotatoire.

Enfin, d'après M. Carles, les urines normales non sucrées ont une action lévogyre variant de $0^{\circ},25$ à $0^{\circ},80$ saccharimétrique, en sorte que, trois fois sur quatre, une urine marquant 0° au polarimètre renferme un sucre réducteur dextrogyre; ce pouvoir lévogyre serait proportionnel à la quantité des matières *extractives* de l'urine.

Nous avons montré (*C. R. Acad. des sciences*, 6 février 1899) qu'en remplaçant, comme agent de défécation le *sous-acétate de plomb* par le *nitrate acide de mercure*, comme l'avait autrefois indiqué Tanret pour l'analyse *qualitative* de l'urine à l'aide de la liqueur de Fehling, on obtenait des résultats concordants par les deux méthodes, volumétrique et polarimétrique; et nous avons pu conclure que :

1° Même lorsqu'une urine de diabétique donne des chiffres plus faibles au saccharimètre qu'à la liqueur de Fehling, le sucre qu'elle contient est de la *glycose d.*

2° Lorsqu'il y a une différence entre les chiffres des deux méthodes, elle provient de la présence dans l'urine de matières lévogyres que le *sous-acétate de plomb* ne précipite pas complètement. Il convient de remplacer celui-ci par le *nitrate mercurique*, qui donne un liquide incolore et limpide ne contenant plus que le sucre urinaire comme matière agissant sur la lumière polarisée.

Depuis la publication de ce travail, M. Pellet (*Ann. de Chimie analytiques*) a rappelé ses nombreuses recherches sur l'influence du *sous-acétate de plomb* sur plusieurs sucres réducteurs qu'il précipite en partie suivant les conditions dans lesquelles on l'emploie; c'est-à-dire, suivant sa densité, la quantité d'*oxyde* de plomb qu'il tient en dissolution, et d'autre part suivant la réaction *neutre* ou *alcaline*, et la richesse *saline* du liquide sucré : ainsi, dans une urine neutre ou ammoniacale le sucre diabétique peut être précipité totalement ou en partie. M. Pellet conclut que le *sous-acétate de plomb* doit être abandonné et remplacé par l'*acétate neutre*. On peut employer la solution de Courtonne qui est obtenue de la façon suivante :

300 gr. d'acétate de plomb cristallisé sont dissous dans de l'eau distillée et la solution, rendue exactement neutre à l'aide de quelques gouttes d'acide acétique, est portée au volume de 1 litre. Pour 100 cc. d'urine on prendra 10 cc. de cette solution ou la

quantité suffisante pour qu'une nouvelle addition de l'acétate ne produise plus de précipité.

En répétant les expériences de M. Pellet nous avons constaté qu'en effet les résultats obtenus avec le *sous-acétate de plomb* étaient inférieurs à ceux que donnait l'*acétate* dès que l'acidité de l'urine se trouvait un peu faible; mais, d'autre part, nous avons vu que certaines matières albuminoïdes et en particulier les *peptones* échappaient à la précipitation par le sous-acétate et l'acétate neutre, en sorte que les dosages saccharimétriques étaient absolument inexacts. Nous avons alors repris l'étude du réactif *nitromercurique* que nous préparons de la manière suivante : mesurer, dans une éprouvette graduée de 1 litre, 200 cc. de nitrate acide de mercure et y ajouter 500 à 600 cc. d'eau distillée, puis quelques gouttes de *lessive de soude*, jusqu'à ce que, après agitation, il se dépose un léger précipité jaune; on complète alors le volume d'un litre et on est certain que le réactif ne renferme pas un excès d'acide azotique.

Pour effectuer le dosage du sucre dans une urine nous opérons de la façon suivante : on mesure dans une éprouvette graduée 50 cc. d'urine et on y ajoute du réactif nitromercurique jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de celui-ci ne produise plus de précipité; on verse alors *goutte à goutte et en agitant continuellement de la lessive de soude jusqu'à réaction très légèrement alcaline*, et on porte le volume à 100 ou 150 cc., puis on filtre; le liquide filtré doit être à *peine alcalin* et ne plus précipiter par la soude; il ne contient plus alors que des traces de mercure et peut servir au dosage volumétrique ou saccharimétrique, pourvu qu'on soit muni d'un tube doublé de verre. Si on ne possède pas un tel tube, il faut éliminer les dernières traces de mercure; on y arrive d'une façon parfaite en ajoutant une légère pincée d'*hypophosphite de soude* : au bout de peu de temps à froid, ou instantanément en chauffant légèrement, comme l'a indiqué Maquenne, le mercure se précipite à l'état métallique et le liquide filtré peut être examiné au saccharimètre dans un tube ordinaire. Il est bien entendu que le liquide additionné d'hypophosphite ne peut être dosé par la liqueur de Fehling; d'ailleurs les faibles traces de mercure, qui restaient en solution après la neutralisation par la soude, ne troublent en rien le dosage volumétrique. Le dosage fini on multiplie le résultat par deux ou par trois suivant que les 50 cc. du liquide primitif ont été portés à 100 ou 150 cc.

Pour fixer la limite maxima à laquelle on doit généralement employer le réactif nitromercurique, nous avons ajouté à des

urines sucrées : 10 gr. de *peptones* et 20 gr. de *sel marin* par litre; c'est-à-dire que nous nous sommes placés dans des conditions qui ne se présentent jamais : 60 cc. de réactif étaient suffisants pour le traitement de 50 cc. de l'urine ainsi additionnée. La quantité de réactif employée sera donc généralement beaucoup moindre.

Le tableau suivant contient les résultats auxquels nous sommes arrivés.

		PAR LITRE.			
		1°.	2°.	3°.	4°.
Dosages au sacchari- mètre.	Urine	simplement filtrée	47,15	55,35	" "
		déféquée au sous-acétate de Pb	45,50	55,45	11,95 7,20
		déféquée à l'acétate neutre de Pb	48,17	55,96	12,40 7,45
		déféquée au nitrate mer- curique	48,20	55,50	12,71 7,79
	Urine additionnée de peptones et de NaCl	déféquée au sous-acétate de Pb	6,10	" "	" "
		déféquée à l'acétate neutre de Pb	6,30	" "	" "
		déféquée au nitrate mer- curique	47,90	55,60	12,30 7,38
		Dosages à la liqueur de Fehling sur l'urine déféquée par le nitrate mercurique	47,50	55,30	12,10 7,20

La liqueur de Fehling dont nous nous sommes servis avait été titrée à l'aide de glucose pure; pour le coefficient saccharimétrique nous avons adopté le chiffre 2,05. Si l'on se servait de liqueur de Fehling titrée au moyen du *sucré interverti*, il faudrait se rappeler que le *pouvoir réducteur* du glucose n'étant pas le même que celui du sucre interverti, une liqueur de Fehling correspondant à 5 grammes de ce dernier ne correspond qu'à 4^{gr},80 de glucose.

En examinant les chiffres du tableau qui précède, on voit que :

1° Le *sous-acétate de plomb* peut précipiter du glucose et sera avantageusement remplacé par l'acétate neutre.

2° Certaines substances lévogyres ne sont précipitées ni par le *sous-acétate de plomb*, ni par l'*acétate neutre*; il faut alors recourir au *nitrate acide d' mercure* qui donnera des résultats concordants, qu'on emploie la méthode optique ou la méthode volumétrique, si on a soin d'opérer comme nous l'indiquons.

Nous avons également obtenu de bons résultats dans la déféca-

tion des urines en employant le *sulfate mercurique*; on agitait dans un flacon 100 cc. d'urine avec une quantité de sulfate mercurique variant de 2 à 5 gr., puis on filtrait après un contact d'environ une heure pendant laquelle le flacon était fréquemment agité. Dans le liquide filtré le mercure était précipité par l'hypophosphite de soude. Le sulfate de bioxyde de mercure ne donne plus de bons résultats dès que l'urine contient des peptones.

Il peut arriver, quand on a précipité le mercure par l'hypophosphite de soude, que le liquide filtré ne soit pas ou ne reste pas limpide; il n'y aurait alors qu'à ajouter à ce liquide quelques gouttes de solution d'acétate de plomb et la filtration se fera d'une manière satisfaisante.

Nous avons cherché à isoler la matière lévogyre que précipite le nitrate acide de mercure et qui n'est pas précipitée par le sous-acétate ou l'acétate neutre de plomb, mais sans obtenir de résultats satisfaisants. M. Béhal, qui de son côté, s'est occupé de la question de la pluralité des sucres dans l'urine a été plus heureux. La méthode qu'il employait était différente de la notre, mais il arrive aux mêmes conclusions que nous et confirme absolument ce que nous avons avancé. M. Béhal procède par fermentation en stérilisant l'urine et l'ensemencant ensuite avec une levûre pure à fermentation rapide. La fermentation était suivie au moyen du polarimètre et, dès que le pouvoir rotatoire était devenu sensiblement nul, le liquide était examiné. Il a ainsi constaté qu'une urine ayant le pouvoir rotatoire gauche réduisait encore la liqueur de Fehling; mais cette urine concentrée dans le vide et additionnée d'eau de baryte et d'une quantité d'alcool suffisante pour amener le titre de la liqueur à 70° centésimaux, donnait un précipité qui était recueilli, lavé et enfin décomposé par l'acide sulfurique: le liquide ainsi obtenu possédait le pouvoir rotatoire droit et la déviation observée correspondait sensiblement au pouvoir réducteur du glucose. M. Béhal admet donc comme nous que le glucose est l'unique sucre que l'on rencontre dans l'urine des diabétiques. Quant à la nature de la substance qui produit les perturbations dans les dosages de sucre dans les urines, M. Béhal suppose que cette substance n'est pas unique. Il a pu retirer d'une urine une matière albuminoïde lévogyre qui présente la propriété de ne pas être précipitée par le sous-acétate de plomb et qui possède en outre les caractères suivants: sa solution n'est pas précipitée par addition de sulfate de magnésie jusqu'à saturation; elle n'est pas précipitée par l'acide acétique seul, mais par le mélange d'acide acétique et de ferrocyanure; l'acide azotique la coagule mais elle

est très facilement soluble dans un excès de cet acide; elle est coagulée par le nitrate acide de mercure. Elle est coagulable par la chaleur et précipitée par l'alcool dès que la proportion de celui-ci atteint 50 0/0; le sous-acétate de plomb empêche sa précipitation par l'alcool.

Il ressort de ce qui précède, et ce sera la conclusion de cet article, que pour avoir toute certitude dans les dosages du sucre urinaire des diabétiques il faut opérer comparativement ces dosages par la liqueur de Fehling et par la méthode optique; les résultats doivent être concordants. S'ils ne le sont pas, il faut supposer l'existence de matières non réductrices et actives sur la lumière polarisée que le sous-acétate de plomb n'a pas éliminées; on aura recours alors pour déféquer l'urine au nitrate acide de mercure comme nous l'avons indiqué.

Il convient de n'accepter qu'avec les plus grandes réserves les observations mentionnant la présence de sucres lévogyres dans l'urine des diabétiques.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur la solidification de l'hydrogène; James DEWAR (*C. R.*, t. 129, p. 451; 4.9.99). — L'auteur a obtenu l'hydrogène solide sous forme d'une masse blanche ressemblant à de l'écume solide. La temp. moyenne de ce solide a été trouvée de 16° absolus, sous une pression de 35 millimètres. La temp. critique de l'hydrogène étant 30 à 32° absolus, on remarquera que le point de fusion est représenté par un nombre qui est moitié environ de celui qui correspond à sa temp. critique; une observation analogue peut être faite avec l'azote. L'apparence écumeuse du solide, produit dans un récipient vide ordinaire, est due à la faible densité du liquide et à ce fait qu'une ébullition rapide se produit dans sa masse entière.

G. ANDRÉ.

Décomposition du phosphate monomanganeux par l'eau à 0° et 100°; Georges VIARD (*C. R.*, t. 129, p. 412; 21.8.99). — La décomposition de ce sel par l'eau à 0° est d'autant plus accentuée que la proportion d'eau est moindre; ce fait avait déjà été observé par Erlenmeyer et Heinrich ainsi que par Joly. Avec un excès

d'eau suffisant, le sel monobasique peut se dissoudre sans décomposition appréciable.

Dans le cas de la décomposition de ce sel par l'eau à 100°, tant que la proportion de sel monobasique ne dépasse pas 20 de sel pour 100 d'eau, les choses se passent comme avec l'eau à 0° : la décomposition s'accroît à mesure que la proportion de sel augmente. Pour une concentration plus forte, c'est l'inverse qui a lieu : la décomposition est de moins en moins accentuée à mesure que la proportion du sel augmente. Le sel insoluble qui prend naissance sous l'action de l'eau à 100° est toujours le phosphate d'trimanganèse $(\text{PO}^+)^3\text{Mn}^3\text{H}^3 + (\text{PO}^+)^3\text{Mn}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$. G. ANDRÉ.

Sur deux chlorobromures de tungstène; Ed. DEFACQZ (*C. R.*, t. 129, p. 515 ; 2.10.99). — L'hexachlorure de tungstène traité par HBr liquide fournit, non pas l'hexabromure, mais deux chlorobromures. — I. $\text{TuCl}^6.3\text{TuBr}^6$. Se prépare en liquéfiant dans un tube à parois épaisses, contenant 5 grammes environ d'hexachlorure, de l'acide bromhydrique (10 à 15 cc.). On scelle ce tube et on le chauffe, trois ou quatre heures, vers 60-70°. Substance vert olive, cristalline, altérable à l'air, fondant à 232°, très hygroscopique, soluble dans beaucoup de solvants : alcool, éther, CS^2 , C^6H^6 . Le chlore la transforme en hexachlorure ; l'oxygène en oxychlorure et oxybromure, puis, vers 300°, en acide tungstique. — II. $\text{TuCl}^6.\text{TuBr}^6$. Se prépare comme le précédent, mais en abandonnant le tube à la température ordinaire pendant deux ou trois jours. Aspect analogue au précédent, propriétés voisines.

G. ANDRÉ.

Action du sodammonium et du potassammonium sur le tellure et le soufre; C. HUGOT (*C. R.*, t. 129, p. 388 ; 14.8.99). — *Tellure*. — En présence d'un excès de métal alcalin, l'auteur, opérant comme dans le cas du sélénium, obtient les deux tellurures amorphes Na^2Te , K^2Te blancs, insolubles dans l'ammoniac liquide, solubles dans l'eau. Si on opère en présence d'un excès de tellure, on obtient les deux composés Na^2Te^3 , K^2Te^3 , cristallisés, brun foncé.

Soufre. — Dans le cas d'un excès de métal alcalin, on obtient les deux monosulfures Na^2S et K^2S blancs, amorphes, insolubles dans l'ammoniac liquide. En présence d'un excès de soufre, on a les deux sulfures K^2S^5 , Na^2S^5 , solubles dans l'eau et l'ammoniac liquide.

G. ANDRÉ.

Action du potassammonium sur l'arsenic; C. HUGOT (*C. R.*, t. 129, p. 608; 16.10.99). — *L'ammonium alcalin étant en excès*, à une température et à une pression convenables, il se forme un corps jaune amorphe, un peu soluble dans l'ammoniac liquide. A la pression et à la température ordinaires, il est rouge brique. Chauffé dans le vide à 300° , il dégage AzH^3 , après cette perte gazeuse il est noir mat et possède la formule AsK^3 : à l'état rouge brique, c'est-à-dire tout d'abord, sa formule est $AsK^3.AzH^3$, formule analogue à celle du composé sodique correspondant $AsNa^3.AzH^3$.

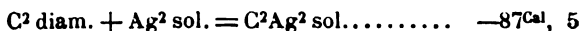
L'arsenic étant en excès, il se forme un corps orangé $As^4K^2.AzH^3$ qui perd une molécule AzH^3 au-dessous de 300° , devient rouge et dont la formule est As^4K^2 . Dans le cas du sodammonium, il ne se formait pas de composé différent suivant que le métal ou le métalloïde étaient en excès.

G. ANDRÉ.

Recherches sur les dérivés métalliques de l'acétylène; BERTHELOT et DELÉPINE (*C. R.*, t. 129, p. 361; 14.8.99). — Les auteurs ont cherché à établir la théorie thermochimique des combinaisons argentiques de l'acétylène. Ils ont étudié le carbure ou acétylure d'argent et les combinaisons de ce carbure avec les sels d'argent. Leur Mémoire signale un certain nombre de nouveaux corps, en fixe la formule et la préparation; savoir: $(C^2Ag^3)SO^4Ag$; $(C^2Ag^3)^2SO^4$; $(C^2Ag^3)^3(SO^4)^2Ag$; $(C^2Ag^3)Cl$; $C^2Ag^2(C^2Ag^3)Cl$; $(C^2Ag^3)I.Agl$. La théorie chimique de ces combinaisons dérivées de C^2Ag^3 et des sels d'argent se saisit parfaitement si l'on assimile C^2Ag^3 à AzH^3 et si l'on considère que cet acétylure s'unit aux sels d'argent pour former des sels où l'on est autorisé à admettre l'existence du radical argentacétyle C^2Ag^3 en faisant passer l'argent du sel du côté de l'acétylure; absolument comme on le fait pour l'hydrogène de l'acide dans les sels ammoniacaux. On a ainsi deux séries tout à fait comparables:

Série acétylénique.	Série ammoniacale.
C^2Ag^2 .	AzH^3 .
$(C^2Ag^3)Cl$.	$(AzH^4)Cl$.
$C^2Ag^2(C^2Ag^3)Cl$ ou $(C^2Ag^3)^2AgCl$.	$AzH^3(AzH^3Ag)AzO^3$.
$(C^2Ag^3)I.Agl$.	$(AzH^4)I.Agl$.
$(C^2Ag^3)AzO^3$.	$(AzH^4)AzO^3$.
$(C^2Ag^3)SO^4Ag$.	Sulfates doubles,
$(C^2Ag^3)^2SO^4$.	$(AzH^4)^2SO^4$.

Acétylure d'argent C^2Ag^2 . — On a trouvé que



On déduit de ce nombre une foule de considérations : 1° L'eau ne détruit pas C^2Ag^2 (contrairement à ce qui a lieu pour C^2Na^2 , C^2Ca , etc.); au contraire C^2H^2 gaz. ou diss. change l'oxyde d'argent en acétylure avec dégagement de chaleur. 2° C^2Ag^2 détone par la chaleur avec flamme, la chaleur dégagée étant suffisante (4000°) pour volatiliser le carbone. 3° Les acides HCl, HBr, HI, HCl, H₂S (et les sels alcalins des deux derniers) même étendus, détruisent C^2Ag^2 en régénérant C^2H^2 et en formant un sel d'argent correspondant à l'acide. 4° Par contre, AzO^3H , SO^4H^2 étendus ne l'attaquent pas; il y aurait absorption de chaleur et c'est précisément l'inverse qui se produit, l'acétylène chassant ces acides de leurs sels d'argent. Toutefois, AzO^3H concentré et chaud détruit facilement C^2Ag^2 en l'oxydant; il se forme toujours en même temps un peu de $CAzAg$.

La comparaison du nombre $-87^{Cal},15$ aux chaleurs de formation des acétylures de Na, Li, Ca fournit encore d'intéressantes considérations qui ne peuvent que difficilement être résumées (p. 365 et suiv.).

Sels d'argentacétyle. — On a réuni ci-dessous les nombreux résultats obtenus par les auteurs :

Composé.	Chaleurs de formation		
	par les éléments.	par l'union de C^2Ag^2 avec AgR solide.	
$C^2Ag^3AzO^3$	$-54,3^{Cal}$	$C^2Ag^2 + AzO^3Ag$ $4,15^{Cal}$	
$C^2Ag^4SO^4$	$+83,3$	$C^2Ag^2 + SO^3Ag^2$ $3,35$	
$C^4Ag^6SO^4$	$+2,8$	$2C^2Ag^2 + SO^4Ag^2$... $10,00$	
C^2Ag^3Cl	$-56,4$	$C^2Ag^2 + AgCl$	$1,75$
C^4Ag^5Cl	$-141,5$	$2C^2Ag^2 + AgCl$	$3,8$
C^2Ag^3I	$-73,2$	$C^2Ag^2 + AgI$ (final) ..	$-0,3 (?)$
$C^2Ag^4I^2$	$-57,85$	$C^2Ag^2 + 2AgI$ (final) ..	$+0,9$

Tous ces résultats s'accordent remarquablement avec les propriétés des corps décrits; ils en expliquent pas à pas les modes de préparation sur lesquels il serait trop long d'insister ici, chaque sel exigeant des précautions spéciales dont il est indispensable de ne pas s'écarter pour obtenir des produits définis.

Il faut signaler l'action particulière de KI sur C^2Ag^2 ou les sels d'argentacétyle; fait curieux, mais prévu par la thermochimie, la potasse est mise en liberté; toutefois la réaction est limitée par la présence de la potasse et c'est ce fait qui a servi à instituer le mode de préparation de C^2Ag^3I , AgI . Le phénomène de limitation est dû à ce que AgI existe sous plusieurs modifications, de chaleur de formation variable.

MM. Berthelot et Delépine ont aussi préparé un iodure de cuprosacétyle vermillon C^2Cu^3I . CuI ou $C^2Cu^2.Cu^2I^2$ correspondant au sel d'argent précédent.

Tous les sels d'argentacétyle sont décomposés par les hydracides qui décomposent C^2Ag^2 ; l'action de HCl étendu a été utilisée pour l'étude thermochimique d'un certain nombre; d'autres fois, on a mesuré directement la chaleur dégagée par C^2H^2 sur le sel d'argent.

Tous *détonent* quand on les chauffe, mais plus ou moins fortement. La nature des produits formés a été souvent un contrôle des formules et, en particulier, a permis d'établir que les deux H de C^2H^2 sont substitués par Ag .

DELÉPINE.

Etudes sur le triméthylène; BERTHELOT (*C. R.*, t. 129, p. 483; 25.9.99). — Wagner d'abord, puis, plus récemment, Wolkoff et Menshutkine ont montré que, dans la préparation du triméthylène, il se faisait une dose de propylène variant de 13 à 39.5 0/0. L'auteur a également observé ce fait; le propylène, d'après ses observations, est surtout concentré dans les premiers produits de l'opération où il se trouve presque pur, alors que, dans les produits finaux, sa dose est nulle. Le brome absorbe rapidement le propylène, mais il ne peut servir à séparer ce gaz du triméthylène lequel est absorbé à son tour, quoique beaucoup plus lentement. En opérant rapidement, on peut néanmoins séparer ces deux gaz par le tour de main bien connu de l'auteur relatif à l'emploi du brome pour absorber les carbures d'hydrogène. — *Action de $ZnCl^2$ sur l'alcool propylique normal*. Cet alcool, tombant goutte à goutte sur $ZnCl^2$ chauffé dans une cornue, a fourni surtout du propylène, exempt de triméthylène, mais mélangé d'un peu d'hydrate de propyle et d'hydrogène; à la fin de l'opération, il se fait un peu d'éthylène. L'alcool isopropylique donne les mêmes résultats. — *Action de SO^4H^2 sur les alcools propyliques*. L'alcool normal s'échauffe et donne lieu au contact de SO^4H^2 , à une réaction parfois assez vive. Le volume gazeux dégagé est peu considérable: il se produit du propylène exempt de triméthylène. L'alcool isopropylique se conduit de même. Ainsi l'alcool propylique normal engendré, d'après les auteurs, par le triméthylène, ne le régénère pas sous l'influence deshydratante de $ZnCl^2$ ou de SO^4H^2 . — *Action de $ZnCl^2$ sur le triméthylène*. Cette réaction, exécutée dans une cloche courbe, a fourni au bout d'une demi-heure de chauffage, 1 0/0 de propylène. Gustavson a fait voir que $AlBr^3$ produisait à froid une semblable transformation. — *Réactions comparées du zinc sur les bromures de triméthylène et de propylène*. En opérant en présence

de l'alcool, on régénère, comme on sait, les carbures : le propylène pur et le triméthylène changé en partie en propylène. Mais la réaction se conduit différemment dans les deux cas : le triméthylène se dégage régulièrement vers 60-70°, le propylène dès la temp. ordinaire et presque avec explosion. Cette différence d'énergie s'explique si on remarque que la séparation entre le brome et le carbure exige 9^{cal.}4 de plus pour le triméthylène que pour le propylène, l'énergie nécessaire étant empruntée à la formation de ZnBr⁴.

— *Action de la chaleur sur le triméthylène et sur le propylène.* Le triméthylène, chauffé vers 550° dans une cloche courbe, se change presque entièrement en propylène. Celui-ci, au contraire, chauffé dans les mêmes conditions, demeure inaltéré ; il est donc doué d'une stabilité plus grande. Ceci est conforme aux observations de Tanatar.

G. ANDRÉ.

Réactions de l'argon et de l'azote sur les radicaux mercuriels; BERTHELOT (*C. R.*, t. 129, p. 378; 14.8.99). — Le diméthylmercure (CH³)²Hg, en présence d'argon (6 volts-9 heures) se décompose avec formation de H.CH⁴ (ou C²H⁶) et Hg. L'argon n'a pas été absorbé ; il n'y a pas eu de luminescence spéciale. Le diméthylmercure absorbe, au contraire, l'azote. La composition de la matière condensée peut être exprimée par : C²H^{3.4} Az^{0.5}, rapports voisins de ceux observés déjà par l'auteur avec l'éthane.

Le diphénylmercure se prête difficilement aux expériences car il est solide. L'auteur en a fondu quelques décigrammes dans le fond du tube à effluve lui-même. Avec l'argon, au bout de 2 heures, il y a apparition de la luminescence verte. Après 23 heures, 5,1 centièmes du volume de l'argon avaient été absorbés. Après 18 heures, en opérant sur le résidu gazeux avec un nouvel échantillon de diphénylmercure, il y eut une nouvelle absorption de 3,8 centièmes. La luminescence verte, absente dans le cas des dérivés méthyliques, est attribuable dans ce dernier cas au concours du phényle, du mercure et de l'argon tenus dans un certain équilibre de combinaison et de dissociation sous l'influence de l'effluve électrique.

G. ANDRÉ.

Sur la composition de l'albumen de la graine de Caroubier; Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (*C. R.*, t. 129, p. 391; 14.8.99). — Les hydrates de carbone de l'albumen de la graine de Caroubier sont constitués par un mélange d'anhydrides du mannose (mannanes) et d'anhydrides du galactose (galactanes). Une grande partie des premiers et la totalité des seconds sont à

l'état d'hémicelluloses que l'ac. sulfurique étendu hydrolyse facilement. Le reste des premiers est à l'état de mannocellulose hydrolysable par le procédé Braconnot-Flechsigs (traitement de 25 gr. de produit sec par un mélange de 125 gr. $\text{SO}_3\text{H}^2 + 42$ gr. d'eau, dilution dans 5 litres d'eau, filtration et ébullition de 2 heures).

G. ANDRÉ.

Recherche et dosage du phosphore libre dans les huiles et les corps gras; E. LOUISE (*C. R.*, t. 129; p. 394; 14.8.99).

— L'huile phosphorée étant étendue de vingt fois son volume d'acétone, on ajoute de l'azotate d'argent en solution concentrée. Il se fait un ppté noir très ténu dont la quantité est proportionnelle au poids de phosphore existant dans la liqueur. L'acétone dissolvant à la fois l'huile et l'eau, le mélange demeure parfaitement homogène.

L'auteur, pour effectuer le dosage du phosphore, prépare deux liqueurs de nitrate d'argent, l'une à 10, l'autre à 1 0/0 et cherche expérimentalement le poids de phosphore, en dissolution dans une huile type, réduisant AgAzO_3 contenu dans une goutte de chaque liqueur. On titre ces gouttes (écoulées du compte-gouttes de Duclaux) avec divers échantillons d'huile d'amandes douces ou d'huile de foie de morue en prenant un poids connu de ces huiles et y dissolvant un poids connu de phosphore. On opère de même avec l'huile de titre inconnu.

G. ANDRÉ.

BIBLIOGRAPHIE.

Deuxième supplément au Dictionnaire de chimie pure et appliquée de Ad. WURTZ, publié sous la direction de Ch. FRIEDEL; 37^e fascicule. Hachette et C^{ie}, éditeur.

Le 37^e fascicule contient la fin de l'article de M. Lambling sur le *Suc gastrique*.

Désireux de justifier son titre de *Dictionnaire de chimie appliquée*, encouragé par l'accueil qu'ont reçu les articles précédents : *Electrochimie*, *Explosifs*, *Fer (métallurgie)*, le supplément accorde une place importante aux articles consacrés à la chimie industrielle. L'article traitant des *Gaz de l'éclairage* a été rédigé dans

cet esprit par M. G.-F. Jaubert. Cette dénomination de gaz de l'éclairage ne saurait plus désigner uniquement le gaz de distillation de la houille, aujourd'hui que le *gaz acétylène* est produit et employé sur une grande échelle, que la question du *gaz pauvre*, applicable non seulement à la production de la force motrice, mais encore à l'éclairage par incandescence, a fait un pas énorme depuis l'ancien gaz à l'eau. Aussi a-t-on réuni dans une même monographie le *gaz acétylène*, le *gaz naturel*, le *gaz d'air* (air carburé) et les *gaz de distillation* (gaz pauvre, gaz de houille).

Depuis les découvertes de M. Moissan, l'acétylène, que l'on n'obtenait jadis que difficilement dans les laboratoires, peut être fabriqué en aussi grande quantité qu'il en est besoin. Après un court résumé historique, l'article contient l'étude de la fabrication et des propriétés du carbure de calcium (incidemment, celles des autres carbures alcalino-terreux). La question de la production industrielle du carbure de calcium est traitée en détail, au point de vue des appareils, des matières premières, du mode opératoire et du prix de revient. A la suite sont décrits les principaux appareils employés pour la production de l'acétylène, tant sous faible pression que liquéfié ou dissous (procédé Claude et Hess). Ces trois modes d'emploi sont comparés, au point de vue des dangers d'explosion, d'après les études de MM. Berthelot et Vieille, Maquenne, Le Chatelier et de divers savants et ingénieurs étrangers.

Ensuite vient l'application de l'acétylène à l'éclairage : étude des becs, examen photométrique et comparaison avec les autres éclairages usuels ; emploi de l'acétylène dilué avec d'autres gaz, prix de revient comparatif des divers systèmes d'éclairage. Enfin, diverses autres applications aux moteurs, à la fabrication du noir de fumée, des produits chimiques. L'article se termine par un résumé où sont comparées, au point de vue de la sécurité et de la commodité, les différentes formes sous lesquelles peut être employé l'acétylène (carbure de calcium, acétylène gazeux, liquéfié, dissous).

Cette monographie, illustrée de 40 figures, renferme un nombre considérable de faits et de documents. Elle trouvera sa place à côté des articles que nous citons en commençant. J. DUPONT.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 NOVEMBRE 1899.

Présidence de M. HANRIOT.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. Georges TANRET, 14, rue d'Alger.

Sont nommés membres non résidents :

M. E. VITREBERT, chimiste à la Société industrielle de Mibos (Gironde) ;

M. le D^r Joaquim OLMEDILLA Y PUIG, calle de la Victoria, n° 8, à Madrid ;

M. René FERDINAND, pharmacien de 1^{re} classe, à l'Isle-Adam ;

M. le D^r Alberto URCELAY, pharmacien de 1^{re} classe, à Mérida Yucatan (Mexique) ;

M. le D^r Fernando PATRON CORREA, pharmacien, professeur de chimie, à Mérida Yucatan (Mexique).

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. Henri LE MEUR, pharmacien, à Ponthieux (Côtes-du-Nord), présenté par MM. MOUREU et SOISBAULT ;

M. BOUTEMY, pharmacien, à Marcoing (Nord), présenté par MM. PETIT et BÉHAL.

M. BLAISE fait hommage de sa thèse de doctorat intitulée : *Recherches synthétiques sur les produits d'oxydation des dérivés du camphre.*

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Le *Traité élémentaire de chimie organique*, de Bernthsen, traduit par MM. Choffel et Suais ;

De l'influence de la pression sur les actions chimiques, par Georges Aimé;

Leitfaden für den Unterricht in der anorganischen chemie didaktisch bearbeitet (1^{re} partie), par le Dr Joaquim Sperber.

Memoranda on the origin, plan, and results of the field and other experiments conducted on the farm and in the laboratory, of Sir John Bennett Lawes;

Differences of potential between metals and non aqueous solutions of their salts, par Louis Kahlenberg.

M. BARRILLÉ a déposé un pli cacheté.

M. HANRIOT fait part à la Société de la mort d'un de ses membres. M. Ferdinand Tiemann, secrétaire de la Société chimique de Berlin. Il montre, en rappelant ses principaux travaux, quelle place considérable il occupait dans le monde scientifique.

M. A. GAUTIER a observé que l'acétate de mercure, pourvu qu'on maintienne les liqueurs parfaitement neutres, est un réactif qui permet de dépouiller les extraits d'organes, urines, etc., de toute matière azotée. De là, une méthode générale pour séparer et étudier les corps ternaires masqués souvent par les matières azotées complexes.

Il a profité de cette observation pour faire l'étude et le dosage du glycogène. Il l'a obtenu par cette méthode à l'état de pureté complète.

M. Gautier a préparé le glycogène de foie humain, de lapin, de poulet, de muscle de cheval, de moule, de levure de bière, etc., et comparant ces divers produits, il a reconnu des différences très notables. Ce n'est pas un seul et même corps, mais une famille de corps qui se différencient entre eux par le pouvoir réducteur et la nature des sucres qui en dérivent par hydrolyse, ainsi que par le pouvoir rotatoire, la solubilité, la coloration que leur donne l'iode variable du brun au rose, au bleu et à l'incolore suivant l'origine du glycogène.

M. Gautier établit en outre que, quelle que soit leur apparente solubilité dans l'eau, les glycogènes sont en réalité insolubles et ne traversent pas les filtres d'amiant.

M. WYROUBOFF entretient la Société de ses recherches et de ses idées sur la théorie des solutions.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 217. — Sur le bioxyde de molybdène;
par M. Marcel GUICHARD.

Nous avons montré (1) que lorsque l'on réduit graduellement, par l'hydrogène, le trioxyde de molybdène ou anhydride molybdique, on n'obtient pas d'autre oxyde que le bioxyde brun anhydre. En particulier, la réduction ne conduit à aucune température à des oxydes définis tels que $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}^{\text{II}}$, $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}^{\text{III}}$, $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}^{\text{II}}$ ou $3\text{MoO}^{\text{IV}}\cdot 2\text{MoO}^{\text{III}}$, $\text{MoO}^{\text{IV}}\cdot 2\text{MoO}^{\text{III}}$, $\text{Mo}^{\text{IV}}\cdot 2\text{MoO}^{\text{III}}$. Plusieurs auteurs ayant décrit des combinaisons de bioxyde et de trioxyde, c'est-à-dire des oxydes intermédiaires entre MoO^{IV} et MoO^{III} , nous avons repris l'étude de leur préparation.

I. — Action de l'anhydride molybdique sur le molybdate d'ammoniaque.

Lorsqu'on chauffe quelques minutes, au chalumeau, dans un creuset de platine couvert, un mélange bien pulvérisé de 1 p. de molybdate d'ammoniaque et 2 parties d'anhydride molybdique pur, jusqu'à fusion de la masse, on obtient un culot brun violet avec irisations rouges, violettes et jaune cuivre; la surface du culot est recouverte lorsque la chauffe n'a pas été trop prolongée d'une couche gris métallique et de paillettes d'anhydride molybdique sublimé; sur le couvercle se trouve également un léger sublimé.

L'expérience, reproduite un grand nombre de fois, conduit toujours au même résultat.

Berlin (2) pensait qu'il se produisait ainsi un molybdate d'oxyde molybdique; pour le débarrasser de l'excès d'anhydride molybdique qui l'entoure, il le traitait par l'ammoniaque; il fut ainsi conduit à la composition $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}^{\text{III}}$.

Uhrlaub (3) ayant montré que cet oxyde renferme de l'azote, Muthmann (4) fit suivre le traitement par l'ammoniaque d'une ébul-

(1) M. GUICHARD, *Comptes rendus*, t. 125, p. 25 et 105; *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 17, P. 902.

(2) BERLIN, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 49, p. 441.

(3) UHRLAUB, *Poggend. Ann.*, t. 101, p. 605.

(4) MUTHMANN, *Liebigs Ann.*, t. 238, p. 117.

lition prolongée avec de l'acide chlorhydrique pour détruire la combinaison azotée. Il arriva ainsi à un oxyde de composition Mo^5O^{12} inattaquable par les solutions alcalines et les acides sulfurique étendu et chlorhydrique.

Lorsque nous avons cherché, suivant cette méthode, à dissoudre l'anhydride molybdique dans l'ammoniaque nous avons constaté que ce traitement est très long. Dans une expérience, le corps résultant de l'action de l'anhydride molybdique sur le molybdate d'ammoniaque, lavé plusieurs fois à l'ammoniaque par décantation, puis séché à 110° renfermait 72.59 0/0 de métal. Après plusieurs jours de traitement par l'ammoniaque, il renfermait 74.39 de molybdène et n'était pas encore complètement débarrassé d'anhydride molybdique libre. Il est donc fort difficile d'arriver à une purification complète au moyen de l'ammoniaque. Ceci tient à ce que l'anhydride molybdique qui se dissout très rapidement dans l'ammoniaque lorsqu'il a été seulement porté au rouge sombre, est très long à dissoudre lorsqu'il a été fondu ou sublimé. Une solution de soude, au contraire, dissout l'anhydride molybdique, calciné, fondu ou sublimé avec une très grande rapidité.

Nous nous sommes alors arrêtés au traitement suivant : l'oxyde à purifier est traité au bain-marie alternativement par une solution de soude à 10 0/0 et par l'acide chlorhydrique pur étendu de son volume d'eau, jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique cesse de se colorer en rouge et que la soude saturée d'acide acétique ne précipite plus par l'acétate de plomb.

L'oxyde obtenu, séché à 110° est brun violet, cristallin ; les irisations qu'il présentait au début de la purification ont disparu ; elles étaient dues à une mince couche d'anhydride molybdique fondu, entourant chaque particule d'oxyde. Au microscope, il se montre formé de petits cristaux à nombreuses facettes brillantes. Il ne renferme pas d'azote. L'analyse donne : molybdène 0/0, 74.90 et 75.01 ; — calculé pour MoO^2 , 75.0. Cet oxyde est donc du bioxyde pur et cristallisé.

Le bioxyde préparé par la méthode de Bucholz, en chauffant le molybdate d'ammoniaque seul et soumis au même traitement que le précédent, a la même forme, la même couleur et la même composition. Son analyse a donné : molybdène 0/0, 75.05.

II. — *Electrolyse de l'anhydride molybdique fondu.*

Bull (1), en 1859, électrolysa l'anhydride molybdique fondu dans

(1) Bull, *Liebig's Ann.*, t. 110, p. 275.

un tube en U avec des électrodes de platine. L'oxyde inférieur produit, lavé à l'ammoniaque, analysé par Wöhler présentait la composition Mo^3O^8 .

Suivant Muthmann, ce corps ne se forme pas par l'électrolyse de l'oxyde MoO^3 pur et celui de Buff devait renfermer de l'azote. Nous avons repris l'électrolyse de l'anhydride molybdique de la façon suivante :

L'oxyde MoO^3 pur est fondu dans un creuset de porcelaine couvert d'une plaque de carton d'amiante ; deux électrodes de graphite de 8 mm. de diamètre traversent ce couvercle et font passer dans le bain fondu le courant produit par 5 éléments Bunsen. L'électrolyse est prolongée 30 minutes avec une intensité de 10 ampères. La différence de potentiel entre les électrodes est de 3 volts environ.

Le creuset, après refroidissement, renferme, sous une couche d'oxyde MoO^3 sublimé, un culot brillant gris et brun avec irisations. Les électrodes ne présentent pas trace d'altération (1).

Pour éviter l'abondante sublimation d'anhydride molybdique, il est préférable de constituer le bain par un molybdate de potassium qui donne le même résultat que l'anhydride molybdique seul.

Le bain qui convient le mieux s'obtient par fusion de 15 gr. d'oxyde MoO^3 pur avec 20 gr. de carbonate de potassium ; le molybdate formé correspond à peu près au quintimolybdate $5\text{MoO}^3\text{K}^2\text{O}$ et émet peu de vapeur d'anhydride molybdique lorsqu'il est fondu au rouge.

Dans ces conditions, nous avons pu prolonger l'électrolyse une heure trente avec un courant de 3 ampères 5. Le rendement est toujours faible, parce que, ainsi que l'a observé Buff, l'oxyde formé étant bon conducteur de l'électricité, il arrive un instant où le courant passe sans produire d'électrolyse sensible ; le dégagement d'oxygène à l'électrode positive devient alors à peu près nul.

L'oxyde inférieur formé, mélangé d'un grand excès d'oxyde de MoO^3 ou de molybdate de potassium fondu est traité par la soude à 10 0/0 jusqu'à ce qu'il ne lui cède plus rien, puis dosé à l'acide chlorhydrique, à l'eau, enfin séché à 110° . Il reste alors un corps brun-violet brillant, formé de cristaux agglomérés en grand nombre. L'analyse donne :

	Électrolyse de l'anhydride molybdique.	Du molybdate de potassium.	Calculé pour MoO^3 .
Molybdène 0/0.....	74.95	74.83	75.00

(1) Une expérience faite avec des électrodes de platine a donné le même résultat.

Cet oxyde est donc du bioxyde pur cristallisé (1).

Les analyses des différents échantillons de bioxyde que nous avons obtenus ont été faites par deux méthodes différentes :

1° Par oxydation de l'oxyde, au moyen de l'acide azotique étendu, dessiccation et calcination au-dessous du rouge naissant du trioxyde formé.

2° Par oxydation du bioxyde par l'acide azotique étendu, puis saturation de l'acide molybdique formé par l'ammoniaque; on acidifie ensuite la liqueur par l'acide acétique et on précipite par l'acétate de plomb. Le molybdate de plomb séché et modérément calciné est pesé (méthode de Chatard).

Ces deux méthodes sont très exactes.

En résumé, l'oxyde qui se produit par la calcination d'un mélange de molybdate d'ammoniaque et d'anhydride molybdique est du bioxyde de molybdène cristallisé identique à celui qui se produit dans la calcination du molybdate d'ammoniaque seul.

D'autre part, l'électrolyse de l'anhydride molybdique fondu et des molybdates de potassium, donne également du bioxyde cristallisé.

Il résulte de ce travail qu'on ne connaît pas d'autre oxyde de molybdène anhydre intermédiaire entre les oxydes MoO^2 et MoO^3 que celui qui provient de la déshydratation de l'oxyde bleu hydraté. si, toutefois, cette déshydratation peut être effectuée sans peroxydation. Nous nous proposons d'examiner ce fait.

(Travail fait au laboratoire des Hautes études de M. Moissan.)

N° 218. — Sur le dosage de l'acide sulfurique en présence du fer; par M. G. WYROUBOFF.

Il se poursuit, en ce moment-ci, en Allemagne, une assez vive polémique à propos des diverses méthodes proposées pour la précipitation de l'acide sulfurique, en présence de notables quantités de perchlorure de fer. Le point de départ de cette polémique a été un mémoire de MM. Kunster et Thiele (2) dans lequel ils préconisaient deux méthodes nouvelles : 1° Le traitement de la liqueur, d'abord par l'ammoniaque, puis par le chlorure de baryum; enfin, digestion du précipité $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{SO}^4\text{Ba}$ par ClH dilué qui dissout le premier

(1) Nous donnerons ultérieurement les résultats obtenus en électrolysant d'autres composés du molybdène.

(2) *Zeit. anal. Ch.*, t. 19, p. 97.

et laisse le second parfaitement pur; 2^e addition à la liqueur d'oxalate ou de tartrate d'ammoniaque et précipitation par BaCl_2 .

Entre le premier de ces procédés et le procédé recommandé depuis longtemps par M. Lunge, il n'y a de différence que dans un détail, M. Lunge éliminant par la filtration le fer précipité avant d'ajouter le chlorure de baryum. Il semblerait donc, au premier abord, qu'il n'y ait pas grand intérêt à une si longue discussion à propos d'un si mince sujet. Mais, en réalité, il s'agit ici de tout autre chose que de méthode analytique, il s'agit d'une question générale sur laquelle il n'est peut-être pas inutile de dire quelques mots.

Voici comment raisonnent MM. Kunster et Thiele au début de leur mémoire. « On doit considérer comme démontré que le fer est entraîné à l'état de sulfate ferrique. Mais ce sulfate ne peut se déposer que si la solution contient des ions de $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{3-}$ et des ions d'acide sulfurique; le dépôt devient impossible si l'une ou l'autre espèce d'ions est éliminée. Ne pouvant éliminer les ions de l'acide puisqu'il s'agit de le doser, nous pouvons facilement éliminer les ions du fer, soit, en en débarrassant la solution sous une forme convenable, soit en les faisant entrer dans des ions complexes non nuisibles. » Et ils terminent leurs recherches par cette phrase qu'ils impriment en gros caractères : « Nous n'avons pu résoudre ce problème qui a été abordé sans succès par tant d'auteurs *que grâce à l'application de la théorie des ions* ».

Voici qui est clair. Nous sommes en possession d'une théorie féconde qui jette un jour nouveau sur la chimie analytique et permet d'opérer par un simple raisonnement les séparations réputées les plus difficiles. Reste à savoir si c'est exact.

Ce qui me frappe avant tout, c'est que cette théorie qui donne si aisément des méthodes de dosage, reste impuissante devant l'explication du fait primordial lui-même, de cet étrange entraînement du fer. Comment un corps si prodigieusement soluble que le sulfate ferrique, peut-il être entraîné par le sulfate de baryte, ce type de l'insolubilité? Puisque théorie il y a, et théorie à grandes prétentions, ce serait son rôle, me semble-t-il, de nous faire connaître exactement le mécanisme de ce singulier phénomène. Or, les auteurs que je viens de citer reconnaissent qu'il reste inexplicable. Et comment chercher autrement que par des tâtonnements empiriques des procédés de séparation, lorsque nous ignorons complètement à quel état se trouvent les corps qu'il s'agit de séparer ?

Cette explication nécessaire que la théorie des ions est incapable de donner, est pourtant bien simple et résulte des recherches que

nous avons publiées, M. Verneuil et moi (1), à une tout autre occasion, et que je rappelle brièvement. Lorsqu'on chauffe une dissolution étendue de perchlorure de fer, il se forme en plus ou moins grande quantité des composés polymérisés $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^n \cdot 4\text{ClH}$, la valeur de n qui est au moins 4 dépendant de la température et de la dilution. Ces composés donnent, lorsqu'on ajoute un sulfate alcalin, des sulfates neutres $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^n \cdot \text{SO}^4\text{H}^2$, à ce point insolubles qu'on peut précipiter ainsi la totalité du fer. Ils ne peuvent se produire en présence de l'acide sulfurique libre qui empêche la polymérisation, mais ils se produisent facilement en présence de l'acide chlorhydrique, à la condition qu'il ne soit pas trop concentré. Une expérience très simple permet de démontrer tout cela avec une entière évidence. Portons à l'ébullition deux solutions contenant 1 0/0 de Fe^2Cl^6 , mais l'une additionnée de sulfate d'ammoniaque et l'autre de la même quantité d'acide sulfurique libre. La première donnera un précipité renfermant tout le fer qu'elle contient, la seconde deviendra plus foncée, mais ne précipitera rien, à moins que la quantité d'acide sulfurique libre ne soit très petite. L'entraînement du fer se conçoit donc très bien. Dans la liqueur chaude renfermant du perchlorure de fer et de l'acide sulfurique, l'addition de BaCl^2 en neutralisant ce dernier permet la production d'une certaine quantité de $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^n \cdot 4\text{ClH}$ et par conséquent du sulfate correspondant insoluble.

Cela étant, les indications pour la meilleure méthode de séparation de l'acide sulfurique et du fer apparaissent très clairement. Les sulfates condensés $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^n \cdot \text{SO}^4\text{H}^2$ ne se décomposent pas ou ne se décomposent que très difficilement par l'ammoniaque, comme M. Béchamp l'avait déjà remarqué; d'autre part, la précipitation ne pouvant se faire dans une liqueur fortement acide, puisque SO^4Ba est assez soluble dans ClH concentré, il faut, ou réduire le fer au minimum, forme sous laquelle il ne peut se polymériser, ou le précipiter complètement avant d'ajouter le chlorure de baryum. Qu'on le fasse d'après la méthode de M. Lunge ou d'après le procédé de MM. Kunster et Thiele, cela n'a aucune espèce d'intérêt théorique, et ne peut être discuté qu'au point de vue de la facilité d'exécution. Peut-être, en étudiant plus exactement les détails, pourra-t-on trouver des conditions de concentration, d'acidité et de température telles que la condensation de l'oxyde de fer devienne impossible, le sulfate de baryte serait alors directement précipitable à l'état de pureté. Ce qu'il importe de savoir en tous cas, ce

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 118, (1897).

n'est pas l'existence des « ions », mais le mode de formation et les réactions des composés polynérisés du fer. Quant à la seconde méthode suggérée à MM. Kunster et Thiele par la « théorie », elle prête le flanc à deux critiques. La première que je ne fais que signaler, car elle se présente immédiatement à l'idée de tous les analystes qui savent qu'il est impossible de doser avec certitude l'acide sulfurique en présence d'acide oxalique. La seconde beaucoup plus grave touche aux conceptions générales des auteurs. La théorie des ions indique, paraît-il, que pour empêcher l'entraînement du fer il faut le faire entrer dans des combinaisons complexes. Or, les corps $(\text{Fe}^2\text{O}_3)^4\text{ClH}$ qui occasionnent cet entraînement sont précisément des corps complexes : le nitrate d'argent n'y décèle en effet pas le chlore et le prussiate jaune n'y produit pas de bleu de Prusse. Il faut donc reconnaître qu'il y a deux espèces d'« ions complexes », les uns nuisibles, les autres inoffensifs, et comme la théorie ne prévoit pas quels sont ceux qui se forment dans un cas donné, il vaut mieux, à tous égards, laisser de côté les considérations générales et s'en tenir aux enseignements de l'expérience.

Quelque effort qu'on fasse pour y faire entrer les hypothèses à la mode, la chimie analytique restera, je l'espère du moins, une science terre à terre, cherchant la simplicité et la précision, sans s'inquiéter de ces généralisations hâtives qui, à force de vouloir tout embrasser, finissent par n'être indre que des fantômes.

**N° 219. — Acides antimoniques et antimoniates ;
par M. A. E. DELACROIX.**

Dans un précédent travail [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. 6, p. 337 et 533], j'ai démontré l'existence de deux acides antimoniques solubles. Comme ils n'ont rien de commun avec les acides pyro et orthophosphorique, je propose de les nommer acides tétra-antimonique et tri-antimonique, désignations d'accord avec les faits.

Le premier donne des sels acides ou monobasiques $(\text{Sb}^2\text{O}_5)^4\text{M}^2\text{O}$ et des sels neutres ou bibasiques $(\text{Sb}^2\text{O}_5)^2\text{M}^2\text{O}$.

Le second donne des sels monobasiques $(\text{Sb}^2\text{O}_5)^3\text{M}^2\text{O}$, des sels neutres ou bibasiques $(\text{Sb}^2\text{O}_5)^2(\text{M}^2\text{O})^2$, des sels tribasiques $(\text{Sb}^2\text{O}_5)^3(\text{M}^2\text{O})^3$ et d'autres sels complexes.

Acide tétra-antimonique.

Son hydrate cristallisé se prépare en congelant complètement une solution de l'acide. La glace est mise à fondre avec de l'alcool,

on recueille des paillettes très minces, agissant sur la lumière polarisée. Après la dessiccation à l'air, qui est assez rapide, ce hydrate est $\text{Sb}^2\text{O}^3, 4\text{H}^2\text{O}$. Trouvé : Eau, 18.81 — Calculé : Eau, 18.36. — Sur SO^4H^2 il devient $\text{Sb}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$, et à 100° , $\text{Sb}^2\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$. Il répond à l'hydrate amorphe de Daubrawa (*Bull. Soc. chim.*, t. 2, p. 118).

Tétra-antimoniates. — Les sels alcalins sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'eau chargée de sels étrangers. Les sels bibasiques se produisent dans la neutralisation de l'acide par les bases alcalines. L'alcool les précipite de cette solution, ce qui n'arrive pas avec les sels monobasiques. Après précipitation par l'alcool, on sépare le précipité par une filtration rapide et on le met sécher sur plaque poreuse. On peut opérer de même avec les acétates, dont il faut prendre une quantité calculée en léger excès. Ainsi préparés, ces sels sont amorphes. On obtient des sels cristallisés, ayant l'aspect de l'hydrate décrit plus haut, par la congélation de solutions antimoniques convenablement additionnées de bases ou de sels des métaux alcalins. La dessiccation les rend insolubles. Les antimoniates alcalins et alcalino terreux jaunissent par la calcination, qui paraît les décomposer. — Les autres tétra-antimoniates se préparent avec les acétates, dont il est bon d'employer des solutions étendues pour éviter la formation de grumeaux compacts et difficiles à laver. Ils sont insolubles dans l'eau. Solubles dans HCl concentré, plus ou moins solubles dans l'acide tétra-antimonique.

Certains tétra-antimoniates se dédoublent, en présence de l'eau, en triantimoniates mono et bibasiques.

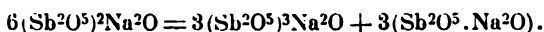
Comme l'hydrate et l'acide tétra-antimonique se transforment facilement en composés triantimoniques, il est nécessaire de s'assurer de l'état des solutions employées à faire les tétra-antimoniates. Pour cela, on prend le titre en soude N/10, 1° de la solution tétra-antimonique récente, toujours souillée d'HCl, 2° de cette même solution transformée en acide triantimonique, et, 3° on détermine le poids par litre, de Sb^2O^3 , ce qui se fait d'une façon suffisante en évaporant un volume connu et pesant le résidu calciné. Il est facile de voir que la différence des deux titrages $\times 3 =$ en soude N/10 le titre tétra-antimonique de Sb^2O^3 dans la solution récente, à condition toutefois, que cet Sb^2O^3 y fut entièrement à l'état tétra.

Ces données suffisent pour calculer dans quelles proportions, la solution primitive contenait les deux acides antimoniques, et aussi, combien il y avait d'HCl.

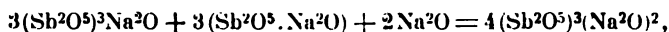
Tétra-antimoniate bibasique de soude $(\text{Sb}^2\text{O}^5)_2\text{Na}^2\text{O}, 9\text{H}^2\text{O}$. — Sel cristallisé en paillettes, préparé par congélation de l'acide exactement neutralisé avec la soude. Trouvé : Na^2O , 7.39 ; Sb^2O^5 , 73.42 ; H^2O et perte, 19.18. Sel amorphe. Trouvé : Na^2O , 7.51 ; Sb^2O^5 , 73.14 ; H^2O et perte, 19.35 — calculé : Na^2O , 7.18 ; Sb^2O^5 , 74.06 ; H^2O , 18.74. A 100° , perte de $4\text{H}^2\text{O}$.

En solution dans l'eau, ce sel se dédouble, suivant une réaction identique à celle que l'on a donnée de la décomposition des tétra-vanadates, en méta et en trivanadates.

On a neutralisé (phthaléine) de l'acide tétra-antimonique avec la soude N/10. La liqueur abandonnée à elle-même devient acide, et il cristallise du sel tribasique, $\text{Sb}^2\text{O}^5, \text{Na}^2\text{O}$. Au bout de quelques jours la réaction



étant complète, on chauffe pour dissoudre le sel tribasique. Ce sel neutralise une partie du sel monobasique, on achève la neutralisation avec la soude N/10. L'acidité ainsi mesurée est trouvée égale à $1/3$ de l'acidité tétra-antimonique primitive. Elle est donc $2\text{Na}^2\text{O}$. La réaction qui exprime cette neutralisation :



est bien d'accord avec la décomposition en sel acide et en sel tribasique. Le résultat final est du tri-antimoniate de soude bibasique.

A cause de cette décomposition, on devra donc préparer rapidement les tétra-antimoniates.

Sel monobasique $(\text{Sb}^2\text{O}^5)^4, \text{Na}^2\text{O}$. — On n'a pas isolé ce sel. La réaction, peu nette, il est vrai, de l'acide tétra-antimonique sur le méthylorange indique l'existence de sels acides. Le sel monobasique paraît se produire dans l'action des sels de sodium à acides minéraux, sur l'acide tétra-antimonique, avec lequel le sulfate, l'azotate, le chlorure de sodium en excès, donnent un précipité. La liqueur claire ne contient pas d'antimoine, et le titrage de son acidité montre que $1\text{Sb}^2\text{O}^5$ a mis en liberté $1/2\text{HCl}$. Ce qui ne peut s'expliquer que par la formation d'un sel de formule $(\text{Sb}^2\text{O}^5)^4\text{M}^2\text{O}$. Le précipité est décomposé par les lavages.

Sel mixte $(\text{Sb}^2\text{O}^5)^4\text{Na}^2\text{O}, (\text{Sb}^2\text{O}^5)^2\text{Na}^2\text{O}, 20\text{H}^2\text{O}$. — On a obtenu des produits en poudre cristalline dont la composition est voisine de ce rapport en congelant : 1° une solution de $1\text{Sb}^2\text{O}^5$ et 3NaCl ; 2° une solution de $1\text{Sb}^2\text{O}^5$ et $1/2\text{NaOH}$: 1° Trouvé : Na^2O , 5.93 ; Sb^2O^5 , 77.72 ; H^2O et perte, 16.35. 2° Trouvé : Na^2O , 5.35 ; Sb^2O^5 ,

78.52; H_2O et perte, 16.13 — calculé : Na_2O , 5.16, Sb_2O_5 , 79.86. H_2O , 14.97.

Tétra-antimoniate de potasse bibasique $(\text{Sb}^3\text{O}_5)_2\text{K}_2\text{O}, 9\text{H}_2\text{O}$. — Sel cristallin, trouvé : K_2O , 10.87; Sb_2O_5 , 70.42; H_2O et perte, 18.71. Sel amorphe, trouvé : K_2O , 10.89; Sb_2O_5 , 71.48; H_2O et perte, 17.63 — calculé : K_2O , 10.53; Sb_2O_5 , 71.41; H_2O , 18.66. A 100° , perte de $4\text{H}_2\text{O}$.

Tétra-antimoniate bibasique de baryte $(\text{Sb}^3\text{O}_5)_2\text{BaO}, 5\text{H}_2\text{O}$ (à 100°). — Trouvé : BaO , 18.09; Sb_2O_5 , 71.32; H_2O et perte, 10.59 — calculé : BaO , 17.36; Sb_2O_5 , 72.45; H_2O , 10.19. Il se dissout facilement dans HCl concentré.

Sel monobasique $(\text{Sb}^3\text{O}_5)_4\text{BaO}, 15\text{H}_2\text{O}$. — Poudre cristalline obtenue par la congélation d'une solution de 1 Sb_2O_5 et de 2 BaCl_2 . Trouvé : BaO , 8.42; Sb_2O_5 , 75.43; H_2O et perte, 16.15 — calculé : BaO , 9.00; Sb_2O_5 , 75.14; H_2O , 15.85. A 100° , il perd $5\text{H}_2\text{O}$.

Action de la baryte sur l'acide tétra-antimonique. — Après quelques jours de contact des deux corps en solution on obtient du tri-antimoniate de baryte tribasique, $\text{Sb}^3\text{O}_5\text{BaO}, 2\text{H}_2\text{O}$ (à 100°). Trouvé : BaO , 29.35; Sb_2O_5 , 60.92, perte au feu 7.91 — calculé : BaO , 30.11; Sb_2O_5 , 62.82; H_2O , 7.07. Ce sel est un peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans HCl .

Tétra-antimoniate de cuivre bibasique $(\text{Sb}^3\text{O}_5)_2\text{CuO}, 9\text{H}_2\text{O}$. — Trouvé : CuO , 9.12; Sb_2O_5 , 72.48; H_2O et perte, 18.40 — calculé : CuO , 9.03; Sb_2O_5 , 72.60; H_2O , 18.37. Précipité vert, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide tétra-antimonique. Après plusieurs jours de contact avec la potasse étendue il donne $\text{Sb}^3\text{O}_5\text{K}_2\text{O}$, le précipité restant, suffisamment purifié de l'eau-mère, est soluble dans l'eau. Le tétra-antimoniate de cuivre se dissout lentement dans l'ammoniaque avec laquelle il forme un antimoniate ammoniacal cristallisé en prismes hexagonaux.

Tétra-antimoniates divers. — Le sel d'argent est facilement soluble à chaud. Le sel de cadmium et celui de mercure, ne se dissolvent qu'après plusieurs jours de contact avec l'eau, sans doute après avoir subi la transformation étudiée à propos du tétra-antimoniate de soude.

Les sels de nickel, de cobalt, donnent des antimoniates ammoniacaux, bleu pour le cobalt, rouge pour le nickel.

Acide triantimonique.

Pour la préparation de cet acide on a employé de l'hydrate antimonique lavé à fond et dissous à chaud.

L'hydrate cristallisé se prépare par évaporation de l'acide au bain-marie à 100°, ou par évaporation spontanée. Celui que l'on a préparé par congélation, étant séché à l'air est $\text{Sb}^3\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Trouvé : H_2O , 14.98 — calculé : H_2O , 14.44. Sur SO^4H^2 il devient $\text{Sb}^3\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A 100° la perte d'eau est faible. Cet hydrate cristallisé répond au produit amorphe de Geuther (*Bull. soc. Chim.*, t. 17. p. 207).

L'hydrate amorphe est difficilement soluble dans HCl concentré. L'eau sépare de cette solution de l'hydrate tétra-antimonique.

Triantimoniates. — La préparation des sels bibasiques est analogue à celle des tétra-antimoniates. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau; ces solutions sont opalines. Les sels bi et tribasiques sont précipités par l'alcool, les premiers à l'état amorphe, les seconds se séparent lentement à l'état cristallisé. Il n'en est pas de même des sels monobasiques.

Les sels des autres métaux sont insolubles dans l'eau et plus ou moins solubles dans l'acide tri-antimonique.

Les triantimoniates bibasiques sont incomplètement solubles dans HCl. Ils se distinguent des tétra-antimoniates, parce que, traités par les bases alcalines, en présence de l'eau, ils ne donnent pas de triantimoniates tribasiques, tout au moins à la température ordinaire.

Triantimoniate bibasique de soude (Sb^3O_5) $_3\text{Na}_2\text{O}$, 10 H_2O . — Sel amorphe, trouvé : Na_2O , 10.24 ; Sb^3O_5 , 75.16 ; H_2O et perte, 14.60. Sel cristallisé, trouvé : Na_2O , 10.14 ; Sb^3O_5 , 75.37 ; H_2O et perte, 14.49 — calculé : Na_2O , 9.82 ; Sb^3O_5 , 75.94 ; H_2O , 14.24. A 100°, perte de 3 H_2O .

Triantimoniate monobasique de soude (Sb^3O_5) $_3\text{Na}_2\text{O}$, 11 H_2O . — L'action des sels de sodium à acides minéraux, sur l'acide triantimonique est analogue à celle de ces réactifs sur l'acide tétra. Avec le chlorure de sodium, il y a mise en liberté de 2/3 HCl par 1 Sb^3O_5 , et par suite formation d'un sel acide (Sb^3O_5) $_3\text{Na}_2\text{O}$. Les lavages le décomposent. La congélation de l'acide triantimonique à demi neutralisé par la soude donne une poudre cristalline. Trouvé : Na_2O , 5.45 ; Sb^3O_5 , 78.81 ; H_2O et perte, 16.04 — calculé : Na_2O , 5.09 ; Sb^3O_5 , 78.68 ; H_2O , 16.23.

L'action de l'acide triantimonique sur le méthylorange, quoique peu nette, indique aussi la formation de sels acides. Le virage de l'indicateur nécessite des quantités de bases, très variables suivant l'alcali employé.

Pour revenir au jaune, il a fallu seulement 1/5 LiOH contre 1 Sb^3O_5 , tandis que dans les mêmes conditions, il fallait sensiblement 2/3 NaOH.

Triantimoniate bibasique de potasse (Sb^2O^5) ^{3} (K^2O) ^{2} , $10\text{H}^2\text{O}$. — Le sel amorphe a été préparé en précipitant par l'alcool, l'acide triantimonique traité par un excès de potasse. Trouvé : K^2O , 14.82; Sb^2O^5 , 71.87; H^2O , 13.14 — calculé : K^2O , 14.20, Sb^2O^5 , 72.26; H^2O , 13.54. La congélation ne donne qu'un mélange de sel amorphe et de sel cristallisé. A 100° , il y a perte de $3\text{H}^2\text{O}$.

Triantimoniate bibasique de baryte (Sb^2O^5) ^{3} BaO , $5\text{H}^2\text{O}$ (à 100°). — Sel préparé avec l'acétate, trouvé : BaO , 22.72; Sb^2O^5 , 69.98; H^2O et perte, 7.30 — calculé : BaO , 22.61; Sb^2O^5 , 70.76; H^2O , 6.63. Insoluble dans l'eau, incomplètement soluble dans HCl , soluble dans l'acide triantimonique.

Antimoniate 9/10 de baryte (Sb^2O^5) ^{10} BaO^9 , $18\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel résulte de l'action prolongée de l'eau de baryte sur l'acide. Trouvé : BaO , 28.62; Sb^2O^5 , 64.81; H^2O et perte, 6.57 — calculé : BaO , 28.14; Sb^2O^5 , 65.24; H^2O , 6.61. En plus de sa composition différente, ce sel se distingue du triantimoniate tribasique par son insolubilité dans HCl .

Triantimoniate bibasique de cuivre (Sb^2O^5) ^{3} (CuO) ^{2} , $10\text{H}^2\text{O}$. — Trouvé : CuO , 12.22; Sb^2O^5 , 73.61; H^2O et perte, 14.17 — calculé : CuO , 12.25; Sb^2O^5 , 73.89; H^2O , 13.86. Chauffé au rouge sombre, il devient presque noir; à une température plus élevée, il se décompose, avec incandescence passagère et émission de fumées antimoniales blanches. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide triantimonique. Peu soluble dans AzH^3 , alors que le sel tribasique s'y dissout en donnant un antimoniate de cuivre ammoniacal cristallisé.

Triantimoniate de cuivre bi-acide (Sb^2O^5) ^{6} CuO , $16\text{H}^2\text{O}$. — On a préparé ce sel en précipitant exactement l'acide triantimonique par l'acétate de cuivre. Trouvé : CuO , 3.11; Sb^2O^5 , 84.10; H^2O et perte, 12.79 — calculé : CuO , 3.48; Sb^2O^5 , 83.92; H^2O , 12.59. Avec la potasse étendue il donne une solution très opaline.

Je me propose de compléter cette étude par la description de ceux des antimoniates qui n'ont guère été que mentionnés, et d'autres encore que j'ai préparés.

M. Sanderens ne tenant pas compte de mes recherches antérieures, a pensé avoir obtenu un nouvel acide antimonique [*Bull. Soc. chim.*, (3) t. 21, p. 53]. Il n'en est rien, car les solutions faites selon ses indications contiennent, je m'en suis assuré, les acides tri et tétra-antimonique. Ce fait important lui a échappé.

Quant aux sels formés par ces acides nous sommes en désaccord sur leur composition, M. Sanderens leur attribuant la formule générale $\text{Sb}^2\text{O}^5\text{M}^2\text{O}$, qui est différente des résultats qu'on vient de lire.

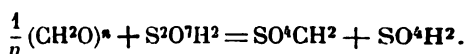
**N° 220. — Sur le sulfate de méthylène ou méthylal sulfurique ;
par M. Marcel DELÉPINE.**

Sous le nom de *sulfate de méthylène* ou *méthylal sulfurique*, je propose de désigner un produit *neutre*, cristallisé, $\text{SO}^2 \text{<O>CH}^2$ ou $\text{SO}^2 \cdot \text{CH}^2\text{O}$, que j'ai obtenu par l'union de molécules égales d'anhydride sulfurique et d'aldéhyde formique. En raison de sa neutralité, je le considère comme l'éther sulfurique neutre du glycol méthylénique hypothétique $\text{CH}^2 \text{<OH>OH}$, dont nous connaissons les éthers simples CH^2Cl^2 , CH^2Br^2 , CH^2I^2 , l'étheracétique $\text{CH}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$, l'éther oxalique $\text{CH}^2 \text{<O>C}^2\text{O}^2$, etc. Ce dernier était le seul représentant des éthers méthyléniques à acide bibasique ; le sulfate de méthylène $\text{CH}^2 \text{<O>SO}^2$ est précisément un nouvel éther de la même catégorie. J'en ai étudié la préparation, les propriétés, les réactions fondamentales et la chaleur de formation.

Préparation. — On ajoute par petites portions et en agitant du trioxyméthylène bien sec à de l'acide sulfurique fumant à 50 0/0 d'anhydride, jusqu'à ce que l'acide ne fume presque plus ; il faut employer des doses assez variables de trioxyméthylène, celui-ci contenant le plus souvent des paraformaldéhydes qui apportent de l'eau (1). Les premières portions se dissolvent totalement ; les suivantes se transforment en une poudre blanche nettement cristalline. La réaction dégage de la chaleur, mais il n'est utile de refroidir que si la température dépasse 60-70°, l'échauffement conservant à la masse une fluidité favorable à l'agitation. Après 12 heures de repos du mélange, on extrait le sulfate de méthylène, soit en projetant la pâte jaunâtre formée, par petites quantités, dans de l'eau froide, qui dissout l'excès d'acide et laisse déposer l'éther insoluble, soit, préférablement, en l'essorant à la trompe sur du coton de verre, assez longtemps pour entraîner l'acide sulfurique imprégnant peu à peu, par la seule humidité de l'air qui traverse la masse. L'acide se dilue ainsi très lentement, sans échauffement notable et quand on lave ensuite le produit, on évite la destruction que cause infailliblement une addition trop hâtive d'eau liquide ; celle-ci, en se combinant à l'acide restant, développe, en effet, une élévation de température telle que tout le sulfate de méthylène se dé-

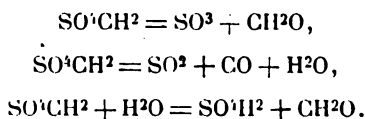
(1) DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 17, p. 851 ; 1897.

compose. On continue les lavages à l'eau tant que celle-ci passe acide; on termine avec de l'alcool, puis de l'éther; enfin, on sèche dans le vide. Le produit obtenu est le sulfate de méthylène pur: l'analyse donne : Trouvé : C, 10.83; H, 1.88; S, 29.20 et 29.09 — Calculé : C, 10.90; H, 1.82; S, 29.09. La réaction de formation est la suivante :

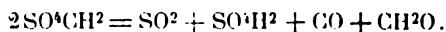


Propriétés. — Le sulfate de méthylène est une poudre blanche, complètement cristallisée, inodore et insipide quand elle n'a pas subi le contact très prolongé de l'air humide, inaltérable en tube scellé, insoluble ou à peu près dans l'eau, l'alcool et l'éther froids, le chloroforme et la benzine froids ou chauds, un peu soluble dans le paraldehyde bouillant, qui l'abandonne par refroidissement en gros cristaux transparents; son dissolvant est l'acétone qui en prend plus à chaud qu'à froid et permet de l'obtenir en cristaux de plusieurs millimètres de long par refroidissement ou par évaporation rapide, la solution acétonique additionnée d'eau, d'alcool, d'éther ou de chloroforme, laisse précipiter des cristaux blancs de sulfate de méthylène.

Cristallisé dans l'acétone, le sulfate de méthylène fond mal vers 155°, c'est-à-dire qu'il fond à des températures variables suivant qu'on le chauffe plus ou moins rapidement; maintenu à 155° et même au-dessous, une fois fondu, il se met à bouillir très vivement en dégageant d'abord des torrents d'anhydride sulfurique, puis de l'oxyde de carbone et de l'anhydride sulfureux; en même temps le liquide noircit par suite de la formation d'acide sulfurique; ces réactions s'expriment par les équations suivantes :



D'après la chaleur de formation de SO^4CH^2 , la première équation représenterait une sorte de dissociation; la seconde dégagerait environ 1^{Cal}.5 et la troisième 0^{Cal}.7, soit 2^{Cal}.2 pour l'équation totale :



Par suite de l'élimination à peu près totale du carbone sous forme d'aldéhyde formique et d'oxyde de carbone, il reste surtout de l'acide sulfurique, mais il n'en est plus de même si l'on opère en

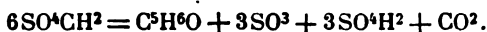
tube fermé, l'acide sulfurique ou son anhydride pouvant alors réagir sur l'aldéhyde formé ou le sulfate de méthylène non décomposé. On trouve alors d'autres produits.

C'est ainsi que, maintenu à 200° en tube scellé vide pendant 1 heure, il donne des gaz dont la proportion, pour 1 gramme de sulfate de méthylène, est la suivante :

SO², 36 cc.; CO², 27 cc. et CO, 84 cc.

ce qui montre que plus de la moitié du carbone passe à l'état d'oxydes. Le reste se retrouve sous forme d'une substance noire semblable à du charbon, en partie dissoute dans l'acide sulfurique d'où l'addition d'eau la précipite ; ce n'est pas du charbon.

On produit plus facilement une matière noire semblable en chauffant à 100° pendant 1 heure, le sulfate de méthylène avec un peu d'alcool (1 p. au plus) et recueillant le précipité noir déterminé par l'eau ; après ébullition avec l'eau, lavage à l'eau et dessiccation à 120°, cette matière possède la formule brute C⁵H⁶O ou plutôt (C⁵H⁶O)ⁿ (trouvé · C, 72.71 ; H, 7.53 — calculé : C, 73.17 ; H, 7.31). Sa formation peut s'exprimer par l'équation :



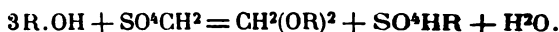
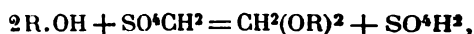
Tels sont les effets que la chaleur exerce sur cet intéressant composé.

Le sulfate de méthylène transforme instantanément l'aldéhyde ordinaire en paraldéhyde avec dégagement de chaleur ; si la dose n'en est pas très élevée, il se dissout et cristallise par le refroidissement en belles aiguilles qui sont bien le produit initial (trouvé 29.20 de soufre au lieu de 29.09) ; le paraldéhyde formé ne retient que des traces d'acide sulfurique. C'est sans doute à une faible dissociation du sulfate de méthylène en SO³ + CH²O qu'il faut attribuer cette action polymérisante.

Action de l'eau et des alcalis. — Le sulfate de méthylène maintenu pendant plusieurs jours, voire même plusieurs semaines, en contact avec de l'eau pure, de l'ammoniaque ou de la potasse aqueuse froides ne s'altère pas sensiblement, mais il n'en est plus de même vers 60-70°, température où il réagit rapidement par suite de sa décomposition en aldéhyde formique et acide sulfurique dissous.

Action des alcools. — Ils ne réagissent pas à froid, mais j'ai constaté que les alcools méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, isobutylique, amylique et benzylique réagissaient tous rapidement vers 60-70°, en donnant à la fois naissance au formal

correspondant à l'alcool, au sulfate acide de cet alcool et à de l'acide sulfurique libre; ce que traduisent les équations :



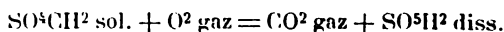
On doit employer 6 parties environ d'alcool pour 1 de sulfate de méthylène; l'aldéhyde entre sensiblement en combinaison totale avec l'alcool en donnant les divers formals faciles à séparer. Quant aux éthers sulfuriques acides, je les ai tous isolés sous forme de combinaisons barytiques; les analyses suivantes exécutées sur les sels séchés à 80°, montrent qu'on obtient des sels purs :

	Trouvé Ba O/O.	Calculé.
Méthylsulfate.....	38.12	38.16
Éthylsulfate.....	35.47	35.40
Propylsulfate.....	32.63	33.01
Isopropylsulfate.....	33.03	33.01
Isobutylsulfate.....	31.08	30.92
Isoamylsulfate.....	29.03; 29.07	29.09
Benzylsulfate (cris. dans l'alc.)....	26.76	26.81

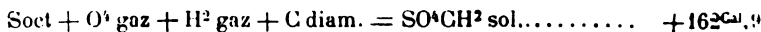
Le phénol ordinaire donne un acide sulfonique, mais je n'ai pas étudié la réaction en détail.

L'acide acétique dissout le sulfate de méthylène, mais on ne peut isoler que de l'acide sulfurique et de l'aldéhyde formique. ceux-ci passant sans doute simplement à l'état de dissolution.

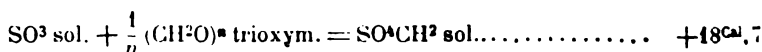
Chaleur de formation. — La combustion du sulfate de méthylène dans la bombe calorimétrique réussit parfaitement, si l'on emploie une dose auxiliaire de camphre pouvant dégager environ 3 fois plus de chaleur que le sulfate de méthylène (soit 1^{gr} SO⁴CH² pour 0^{gr},40 de camphre). J'ai ainsi trouvé que la combustion, suivant l'équation :



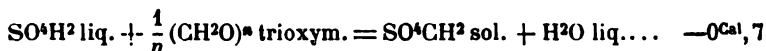
dégage par gramme 1282.2, 1295.4, 1281.9; en moyenne 1286^{cal},50. soit pour une molécule à vol. et à press. const. 141^{Cal},5; d'où il résulte pour chaleur de formation :



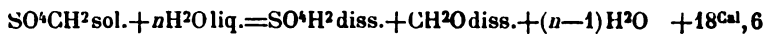
c'est-à-dire pour la réaction génératrice :



Ce nombre ne change pas sensiblement si l'on fait intervenir l'acide sulfurique fumant, en raison du peu de chaleur que dégage l'union de SO^3 solide et de SO^4H^2 liquide ou solide. Si l'on voulait considérer la formation du sulfate de méthylène à partir de SO^4H^2 et de CH^2O avec élimination d'eau comme pour la formation des éthers, on aurait :



Mais, en réalité, l'acide qui n'aurait pas encore réagi en s'unissant à l'eau formée dégagerait au moins $6^{\text{Cal}}, 1$, de sorte que la réaction deviendrait exothermique, avec limitation par suite de la dilution de l'acide. En vérité, on ne peut se rendre compte de ce qui se passe, le sulfate de méthylène se dissolvant dans un excès d'acide sulfurique et s'hydratant très facilement sous l'influence de l'échauffement quand on cherche à l'isoler de cette solution par dilution de l'acide. En effet, la transformation en acide et aldéhyde dissous est très exothermique :



En résumé, j'ai obtenu une combinaison neutre d'anhydride sulfurique et d'aldéhyde formique, sorte d'acétal, plutôt de méthylal sulfurique $\text{CH}^2 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{SO}^2$, sans doute le seul de cet ordre; ses réactions, sous l'influence de la chaleur et de l'eau ou des alcalis, sont assez peu importantes, mais son action sur les alcools est remarquable; il s'introduit dans ces composés à la fois comme générateur d'aldéhyde et comme générateur d'acide sulfurique en produisant des formals et des éthers sulfuriques acides; enfin, son étude thermochimique explique facilement sa préparation et ses principales transformations.

N° 224. — Action du sulfate de méthylène sur l'alcool benzylique; par M. Marcel DELÉPINE.

Pour utiliser avec sécurité l'action du sulfate de méthylène sur l'alcool benzylique, dans le but de préparer le formal et l'éther sulfurique acide de cet alcool, il convient d'observer rigoureusement les indications suivantes :

On délaie le sulfate dans 5 ou 6 parties d'alcool benzylique que l'on porte lentement et en agitant sans cesse vers $60-65^\circ$. Il ne faut pas dépasser 70° , sinon la réaction devient d'une violence

telle que l'alcool benzylique est instantanément résinifié : la température dépasse 300°. On maintient donc la température vers 60-65° et quant tout le sulfate de méthylène est dissous, on a une liqueur à peine jaune contenant de l'alcool benzylique, du formal dibenzylique, des acides sulfurique et benzylsulfurique. Par agitation à plusieurs reprises avec de l'eau on enlève la majeure partie des acides, mais non pas tout ; les liqueurs acides neutralisées par le carbonate de baryum fournissent le benzysulfate de baryum dissous.

La partie insoluble encore acide ne doit pas être distillée directement, car à un moment donné, il se produit une réaction violente qui carbonise tout et fait monter le thermomètre au delà de 360°, en raison des réactions résinifiantes que l'acide sulfurique fait subir à l'alcool benzylique. Pour éviter cet inconvénient, on étend l'huile insoluble d'un volume d'éther et on la met en contact avec du carbonate de potassium en excès jusqu'à neutralité de la liqueur étherée : il se forme un précipité de bicarbonate, de sulfate, et de benzysulfate de potassium d'où l'on extrait ce dernier par l'alcool absolu bouillant. Quant à la liqueur étherée, elle est ensuite distillée dans le vide et fractionnée ; l'alcool benzylique passe d'abord puis, le formal benzylique.

Formal benzylique $\text{CH}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$. — Après rectification dans le vide, il constitue un liquide incolore, d'odeur légèrement benzylique, non solidifiable à -23° , bouillant vers 210-220°, sous 20 mm., vers 330°, à la pression atmosphérique ; l'acide iodhydrique fumant le change rapidement en iodure de benzyle ; l'acide sulfurique concentré le transforme en résines.

Benzylsulfate de baryum. — Par évaporation de sa solution aqueuse dans le vide, il se sépare en longues aiguilles incolores répondant à la formule $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$; (trouvé Ba 24.85 et 24.88 ; calculé 25.05) ; mais si on le fait recristalliser par refroidissement d'une solution dans l'alcool à 80°, on a le produit anhydre (trouvé Ba, 26.76 ; calculé 26.81).

On ne peut pas le déshydrater par la chaleur ; même avant 80°, il noircit et dégage des vapeurs sulfureuses. On ne saurait non plus concentrer à chaud sa solution aqueuse, car elle donne rapidement du sulfate de baryum.

Il m'est enfin arrivé que sur 4 échantillons que j'avais préparés, 3, dont 2 hydratés et 1 anhydre, se sont spontanément résinifiés au bout de 7 à 8 mois, sans doute par suite d'une hydratation lente fournissant de l'acide sulfurique.

Benzylsulfate de potassium. — Cristallisé dans l'alcool absolu,

ce composé se présente en aiguilles fines, nacrées, du plus bel aspect. Sa teneur en potassium indique la formule du sel anhydre $C^6H^5CH^2-O-SO^3K$. La chaleur ne l'altère qu'au dessus de 100° .

Benzylsulfates de plomb, de cuivre, d'argent. — On peut préparer des solutions de ces sels par des saturations ou des doubles décompositions appropriées. Le sel d'argent dissous est neutre, mais on ne peut pas concentrer sa solution jusqu'au bout sans décomposition, même dans le vide; il en est de même du sel de plomb qui est acide au tournesol. Le sel de cuivre peut, au contraire, être amené à l'état sec sans qu'il se forme de sulfate de cuivre: c'est un sel hydraté verdâtre qui, au bout de 15 jours, de dessiccation dans le vide sulfurique, contient 12.66 0/0 de cuivre, alors que la formule $(C^7H^7SO^4)^2 Cu + 4H^2O$ exige 12.69. L'échantillon que je possédais s'est résinifié au bout de 7 à 8 mois.

Acide benzylsulfurique. — Quant à l'acide lui-même, l'évaporation de sa solution aqueuse, dans le vide sulfurique, permet de l'obtenir très concentré (sinon même cristallisé), mais, peu à peu il s'en sépare des résines.

En résumé, l'emploi du sulfate de méthylène m'a permis de préparer le formal $CH^2(OC^7H^7)^2$ et les benzylsulfates auparavant inconnus, l'acide benzylsulfurique ne s'obtenant pas directement en raison de l'action résinifiante qu'exerce l'acide sulfurique sur les dérivés benzyliques. J'ai d'ailleurs eu à compter avec cette action et c'est pour qu'on puisse se mettre en garde contre elle que je me suis quelque peu étendu sur la conduite de ces préparations. Cette cause destructrice peut même s'exercer après coup sur les benzylsulfates sous l'influence de l'humidité de l'air et constitue pour eux une cause d'altération immanente.

N° 222. — Sur la préparation de l'acide azélaïque; par M. L. MAQUENNE.

La préparation ordinaire de l'acide azélaïque, par oxydation nitrique de l'huile de ricin, est assez pénible et ne donne que difficilement un produit pur, avec un rendement toujours faible; on réussit, au contraire, à obtenir ce corps en grande quantité et à l'état de pureté complète en remplaçant l'acide nitrique par une solution moyennement concentrée de permanganate de potassium.

Le mode opératoire qui nous a paru le plus avantageux est le suivant :

On commence par saponifier l'huile de ricin, en la chauffant quelques minutes avec une solution alcoolique de potasse, puis on étend d'eau chaude, on précipite les acides gras par un léger excès d'acide sulfurique, on décante, on lave et on sèche.

On dissout alors 30 grammes de l'acide ricinoléique brut ainsi obtenu dans 200 cc. d'une solution de potasse à 4 0/0, on chauffe très légèrement et on verse d'un seul coup dans une fiole de 2 litres, contenant 1 litre d'eau tiède (35° environ) et 75 grammes de permanganate de potassium.

Par l'agitation, le mélange s'échauffe fortement; au bout d'une demi-heure, quand tout le permanganate est entré en dissolution, on porte sur le bain-marie, on maintient au voisinage de 90°, jusqu'à ce que la couleur rouge du liquide ait complètement disparu, puis on ajoute, par petites portions à la fois et en agitant, 90 grammes d'acide sulfurique, dissous dans à peu près autant d'eau.

Lorsque l'effervescence est calmée on filtre, on lave le précipité à l'eau chaude et on concentre tous les liquides réunis jusqu'au volume de 500 cc. environ.

Par refroidissement, l'acide azélaïque cristallise sous la forme de belles lames transparentes que l'on recueille après 24 heures et que l'on purifie par une seconde cristallisation dans l'eau.

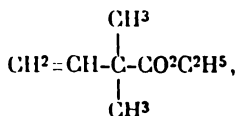
Les eaux-mères concentrées en fournissent encore un peu et le rendement total s'élève à 23 ou 25 0/0 du poids de l'acide ricinoléique employé, soit au moins 20 0/0 de l'huile de ricin primitive.

Le produit de seconde cristallisation est absolument pur et fond à 186°.

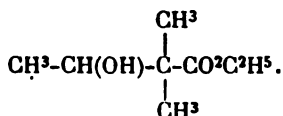
N° 223. — Sur l'acide α -diméthylisocrotonique (2 diméthylbutinoïque 3); par M. L. BOUVEAULT.

On sait que les éthers des acides $\alpha\beta$ non saturés, se condensent aisément avec les dérivés sodés du malonate ou de l'acétylacétate d'éthyle; il était intéressant de rechercher si les éthers des acides $\beta\gamma$ non saturés jouissaient de la même propriété.

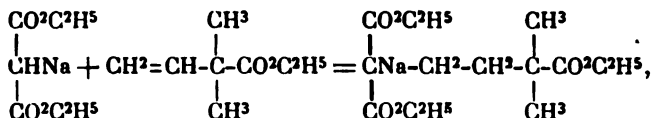
J'ai tenu à employer un éther $\beta\gamma$ non saturé dont la constitution ne pût être douteuse, aussi me suis-je adressé à l'*éther α -diméthylisocrotonique*



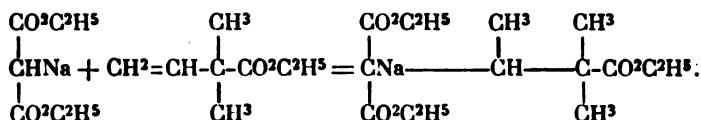
que j'ai préparé par déshydratation de l'éther-alcool.



La condensation du diméthylisocrotonate d'éthyle avec le malonate d'éthyle sodé devait se faire suivant l'un des deux schémas :



ou

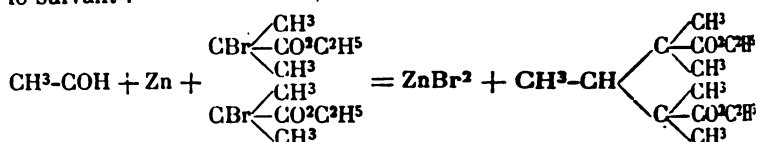


Elle devait donc me conduire finalement à l'acide α -diméthyladipique ou à un acide $\alpha\alpha\beta$ -triméthylglutarique.

En réalité, de quelque manière que l'on opère, il ne se produit aucune condensation; il semble donc que cette si intéressante réaction exige pour avoir lieu que la double liaison soit immédiatement voisine d'un groupe négatif. Cette recherche m'a cependant conduit à un certain nombre de résultats intéressants.

Préparation du diméthyl- β -oxybutyrate d'éthyle. — On obtient aisément ce composé par la méthode de Saytzeff et Reformatsky, en condensant le bromisobutyrate d'éthyle avec l'aldéhyde ordinaire en présence du zinc. On mélange rapidement les proportions moléculaires, ayant soin d'employer de l'aldéhyde provenant de la dépolymérisation de la paraldéhyde et récemment distillée. On adapte le ballon à un serpentin entouré de glace et on abandonne la réaction à elle-même; elle est extrêmement vive, aussi est-il bon de ne pas opérer sur plus de 80 à 100 gr. de bromisobutyrate. Le produit de la réaction, décomposé par l'eau, lavé à l'acide sulfurique étendu, est ensuite distillé dans le vide. Il se sépare en deux portions : la première, bouillant à 93-94° sous 18 mm. est le corps cherché, la seconde, bouillant à 170-180°, sous la même pression, possède une odeur faible et répond à la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{26}\text{O}_4$; $d_0 = 0,9953$. L'analyse a donné, trouvé : C, 65,61; H, 9,90 — calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{26}\text{O}_4$: C, 65,12; H, 10,08.

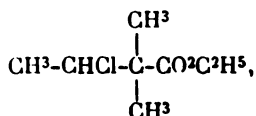
Ce corps provient de la réaction de deux molécules de bromisobutyrate d'éthyle sur une molécule d'aldéhyde. Le schéma doit être le suivant :



et la réaction donner naissance au *pentaméthylglutarate-diéthyle symétrique*.

Le produit principal de la réaction, l'*α-diméthyl-β-butanolate d'éthyle* constitue un liquide incolore d'une odeur douce; $d_4 = 0,9974$. L'analyse a donné, trouvé : C, 60,64; H, 9,98 — calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}^3$: C, 60,00; H, 10,00.

Cet éther est très difficile à déshydrater, le trichlorure de phosphore, l'oxychlorure, l'anhydride et le chlorure acétiques, le chlorure de zinc, en solution acétique, sont sans action sur lui. En revanche, on réussit à lui enlever une molécule d'eau au moyen du perchlorure de phosphore à la température du bain-marie. Après décomposition par l'eau, le produit obtenu est soumis à la distillation fractionnée. On obtient un éther non saturé, l'*α-diméthylisocrotonate d'éthyle*, liquide incolore, d'odeur agréable et bouillant à 144-146° et l'éther chlorhydrique de l'éther-alcool employé, qui bout aux environs de 200°. J'ai essayé, en traitant cet éther, qui ne peut être que



par la potasse alcoolique, de lui enlever HCl pour obtenir une nouvelle quantité de diméthylisocrotonate d'éthyle; mais la potasse alcoolique s'est montrée sans aucune action. Ayant constaté que le diméthylisocrotonate d'éthyle, ne réagissait pas sur le malonate d'éthyle sodé, je l'ai saponifié pour obtenir l'acide correspondant, qui constitue un liquide incolore, à odeur fortement acide et bouillant à 92° sous 23 mm. L'analyse a donné, trouvé : C, 62,78; H, 9,08 — calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^2$: C, 63,16; H, 8,77.

Cet acide fixe énergiquement le brome en solution chloroformique; il ne se dégage point d'acide bromhydrique; on obtient un produit d'addition cristallisé qui, après une cristallisation dans l'éther de pétrole, fond à 91°.

J'ai caractérisé cet acide en le transformant en chlorure et combinant ce dernier avec la tétrachlorohydroquinone, j'ai obtenu un mélange de monoéther et de diéther



qu'on sépare aisément en profitant de ce que le premier des deux est soluble dans les alcalis.

Le *monoéther* est en aiguilles blanches très solubles dans les dissolvants neutres; il fond à 132°. L'analyse a donné, trouvé : C, 42,20; H, 3,37 — calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{Cl}^4\text{O}^3$: C, 41,86; H, 2,90.

Le *diéther* est en cristaux blancs, peu solubles dans les dissolvants neutres, fondant à 133-134°. L'analyse a donné, trouvé : C, 49,37; H, 4,29 — calculé pour $\text{C}^6\text{Cl}^4(\text{C}^5\text{H}^9\text{O}^2)^2$: C, 49,09; H, 4,09.

N° 224. — Sur le rhamninoïse; par MM. Charles et Georges TANRET.

La xanthorhamnine, glucoside des fruits du *Rhamnus infectoria* (connus dans le commerce sous les noms de graines de Perse et de graines d'Avignon) se dédouble sous l'influence des acides étendus en donnant de la rhamnétine qui se précipite et une matière sucrée qui reste dissoute. Celle-ci a été prise d'abord pour du glucose (Gellatly) (1), puis pour un sucre incristallisable, infermentescible, ayant pour composition $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^5$ à l'état anhydre et $[\alpha] = +26^\circ$ (Schützenberger) (2). Plus tard, Liebermann et Hörmann (3) en retirèrent un sucre cristallisé qui leur présenta les plus grandes analogies avec l'isodulcité obtenue du quercitrin et qu'ils appelèrent rhamnodulcité. Peu de temps après, Berend (4) reconnut l'identité de la rhamnodulcité et de l'isodulcité, le rhamnose d'aujourd'hui. C'est depuis lors qu'on s'adresse couramment aux graines d'Avignon ou à leur glucoside comme matière première de ce sucre.

La xanthorhamnine est d'après nos observations légèrement dextrogyre : $\alpha_D = +3^\circ,75$. Or, en suivant au polarimètre une préparation de rhamnose au moyen de xanthorhamnine et d'acide sulfu-

(1) *Edinburg new Philosophical Journal*, t. 7, p. 262 (d'après Schützenberger).

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 10, p. 179.

(3) *Berichte*, t. 11, p. 952.

(4) *Ibid.*, t. 11, p. 1353.

rique étendu nous vîmes que dès que la majeure partie de la rhamnétine s'était précipitée la liqueur était devenue lévogyre, puis que en continuant de chauffer, la rotation changeait de signe. Quand celle-ci eut cessé d'augmenter, l'hydrolyse fut considérée comme terminée, la rhamnétine séparée par filtration et SO^4H^2 éliminé par CO^3Ba de manière à ne laisser dans la liqueur que la matière sucrée. Celle-ci fut alors trouvée avoir un pouvoir rotatoire voisin de $\alpha_D = +30^\circ$, beaucoup plus élevé par conséquent que celui de rhamnose qui n'est que $\alpha_D = +9^\circ$. A côté de ce dernier sucre s'en trouvait donc un autre plus dextrogyre. Comme d'autre part la liqueur était devenue lévogyre au début de l'hydrolyse, on pouvait supposer que dans une première phase il s'était formé un saccharose lévogyre et que, dans une seconde, ce saccharide s'était dédoublé en plusieurs sucres réducteurs dextrogyres dont l'un, seul connu, était le rhamnose.

Ce sont ces divers sucres que nous nous sommes proposés d'isoler et d'étudier.

Sucre accompagnant le rhamnose. — La solution de la matière sucrée qui a été obtenue comme on vient de l'exposer donne par concentration d'abord des cristaux de rhamnose très nets, puis des cristallisations confuses qui présentent des pouvoirs rotatoires allant de $\alpha_D +35^\circ$ à $\alpha_D +60^\circ$ et qui ne sont que des mélanges de rhamnose et du sucre cherché. Pour séparer ces deux sucres l'un de l'autre nous avons mis à profit la solubilité du rhamnose dans l'alcool absolu. Les cristaux traités par ce solvant se scindent en deux parties : le rhamnose se dissout et il reste une poudre blanche que nous avons caractérisée comme du galactose. Recristallisé dans l'alcool à 80° , ce sucre possède en effet toutes les propriétés physiques et chimiques du galactose obtenu avec le sucre de lait : même pouvoir rotatoire, même solubilité dans l'eau, même fermentescibilité par la levure haute, mais égale fermentescibilité après addition de glucose, formation d'acide mucique par l'acide azotique et d'acide galactonique par le brome. Cependant notre galactose fond au bloc Maquenne à $170-171^\circ$, soit à plusieurs degrés plus haut que le galactose ordinaire, ce qui montre son extrême pureté puisqu'il ne peut être souillé de glucose comme le galactose retiré du sucre de lait.

Nous ajouterons que le rhamnose et le galactose sont produits par l'hydrolyse de la xanthorhamnine dans la proportion d'environ 2 p. du premier pour 1 p. du second. Un pareil mélange aurait en effet un pouvoir rotatoire de $\alpha_D +33^\circ$ alors que celui qu'on trouve est $\alpha_D +30^\circ$. Cette légère différence peut pour les $2/3$ être attribuée

à un commencement d'altération des sucres sous l'influence prolongée de l'acide, et pour le reste à une cause que nous verrons plus loin.

*Rhamnino*se. — Nous avons pu obtenir le sucre qui en s'hydratant donne du rhamnose et du galactose. C'est un saccharotriose que nous proposons d'appeler *rhamnino*se.

Pour préparer ce sucre, nous avons d'abord essayé l'hydrolyse ménagée de la xanthorhamnine par l'acide sulfurique très étendu, soit à 0,50 0/0; mais nous n'avons ainsi obtenu qu'un mélange de rhamnose, de galactose et de rhamninose d'où ce dernier n'a pu être séparé. Ce mélange avait comme pouvoir rotatoire $\alpha_D = -15^\circ$.

Nous avons été plus heureux avec le ferment que Liebermann et Hörmann, Marshall, Ward et J. Dunlop ainsi que Stein avaient signalé dans les graines de Perse [*Annals of Botany*, 1887]. et *Zeit. für Ch.* (2), t. 5], On a supposé depuis que ce ferment donne du rhamnose avec la xanthorhamnine, (bien que ce sucre n'ait jamais été isolé à la suite de cette fermentation diastasique), et, en conséquence, on l'a nommé rhamnase. Mais comme on va le voir, il ne pousse pas le dédoublement du glucoside jusqu'au rhamnose, mais il s'arrête au rhamninose. Nous le désignerons donc dans la suite de ce travail sous le nom de *rhamnino*nase.

A une dissolution aqueuse de xanthorhamnine à 1/15° on ajoute 1 partie de rhamninonase pour 100 p. de glucoside et on chauffe à 45-70°. Au bout de très peu de temps un précipité jaune verdâtre commence à se former. Quand il cesse d'augmenter, ce qui a lieu en moins de 48 heures à 45° et de 24 heures à 70°, on filtre, on lave le précipité et on évapore la liqueur en consistance d'extrait. On reprend le résidu par 3 fois son poids d'eau, on filtre pour en séparer un produit insoluble qui s'est formé pendant l'évaporation et on concentre de nouveau. On épuise le résidu par l'éther acétique bouillant jusqu'à ce que celui-ci en ait enlevé la xanthorhamnine inattaquée avec ses produits de dédoublement solubles et ne se colore plus sensiblement en noir par Fe^3Cl^6 . La solution est alors traitée par le noir animal jusqu'à décoloration complète, évaporée et reprise par 20 fois son poids d'alcool à 95° bouillant. Après refroidissement on filtre de nouveau et on évapore à siccité. Le résidu ainsi obtenu constitue le *rhamnino*se.

100 gr. de xanthorhamnine anhydre ne donnent guère que 40 gr. de sucre au lieu de 60 gr. environ qu'exigerait la théorie. Cette différence de rendement est due à l'action incomplète du ferment. En effet, près de 1/10° du glucoside y échappe, et le produit de dédoublement insoluble du reste n'est pas formé uniquement de

rhamnétine, mais d'un mélange de rham dégradation intermédiaires (glucosides nous espérons revenir un jour.

Composition. — L'analyse du rhamnin la formule $C^{18}H^{32}O^{14}$. Trouvé : (I) C, 45.37.17 — calculé : C, 45.76 ; H, 6.88. — (I) 0^{gr},516 ; H²O, 0^{gr},197 — (II) matière, 0^{gr},50^{gr},208.

Ses principales réactions conduisent à l'un saccharotriose qui en s'hydratant sous étendus se dédouble en 2 molécules de rham galactose.



Propriétés physiques. — Le rhamnin proportions dans l'eau, il est aussi très soluble à 15° dans 35 p. d'acide acétique dans l'acétone et l'éther acétique. Il est sans birotation. Il se ramollit à 135° et fond lentement. Sa saveur est légèrement encore pas réussi à le faire cristalliser.

Propriétés chimiques. — Le rhamnin Fehling comme le ferait 1/3 de son poids pas sous l'influence de la levure additionne sa solution de glucose. Il est é la levure qui a produit la fermentation d'un de galactose. L'invertine, l'émulsine et l'agilis sont sans action sur lui.

Chauffé plusieurs heures avec l'acétate donne pas d'osazone insoluble, mais la liqueur même en matras scellé, ce qui indique é Avec la phénylhydrazine libre il ne s'est insoluble.

Les alcalis l'attaquent en formant des pas été possible d'isoler.

Action des acides. — Les acides étendus le rhamninose en 2 molécules de rhamninose. Avec l'acide sulfurique à 2,5 0/0 li qu'après 3 heures 1/2 à 100°. Elle est l'acide acétique à 5 0/0 et dans le même tion à gauche du sucre ne diminue que d

Exp. I. — 0^{gr},75 galactose, 1^{gr},66 is

pendant à 1^{re},50 isodulcite anhydre, ont été dissous dans 10 gr. d'eau bouillante, puis, après refroidissement, la liqueur additionnée de 0^{re},52 SO⁴H² a été portée à V = 22^{cc},50 et examinée au polarimètre. On a trouvé $\alpha + 6^{\circ}66$, d'où $\alpha_p = + 33^{\circ},5$

La liqueur a été chauffée à 100° en tube scellé pendant 3 h. 1/2; après refroidissement à 15° on a lu au polarimètre $\alpha + 6^{\circ},25$, d'où $\alpha_p = + 31^{\circ},2$; différence avec la liqueur non chauffée : 2°,3.

Exp. II. — 2^{re},02 rhamninoase et SO⁴H² à 2,5 0/0 q. s. pour V = 21 cc. ont été chauffés à 100° en tube scellé pendant 3 h. 1/2. Après refroidissement et léger traitement au noir, la liqueur examinée au polarimètre donnait $\alpha + 6^{\circ},50$. Le poids des sucres formés étant 2^{re},17, on a $\alpha_p = + 31^{\circ},4$.

L'expérience I indiquant que la chauffe avec l'acide a fait baisser le pouvoir rotatoire de 2°,3, il convient d'ajouter ce chiffre à celui qui a été trouvé et l'on a ainsi $\alpha_p = + 33^{\circ},8$, alors que le mélange artificiel de 1 p. de galactose et de 2 p. rhamninoase anhydre donnait $\alpha_p = + 33^{\circ},5$. Le dédoublement du rhamninoase en 2 molécules de rhamninoase et 1 molécule de galactose est donc théorique.

Nous ajouterons que les deux tubes ont donné à l'ouverture un léger soufflement de gaz et une odeur très nette de méthylsulfofur.

Ether acétique. — Le rhamninoase chauffé avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude a donné une acétine insoluble dans l'eau, incristallisable, se ramollissant à 95° et fondant dans l'eau bouillante. Dissoute dans l'alcool elle a présenté $\alpha_p = - 30^{\circ},87$ et dans l'acide acétique cristallisable $\alpha_p = - 31^{\circ},7$.

Sa composition répond à celle d'un éther octacétique C¹⁸H²⁴O⁶(C²H³O²)⁸. (Matière 0^{re},568 — trouvé par saponification sulfurique 0^{re},3355 C²H⁴O², soit 59,06 0/0; calculé : 59,40).

En augmentant la dose d'acétate de soude il n'a pas été possible d'obtenir un éther plus acétylé. Une acétine préparée au moyen du chlorure acétique a donné à l'analyse C, 50,28; H, 6,35 — calculé pour l'éther octacétique C, 50,49; H, 5,94.

Peut-être l'éthérification n'avait-elle pas été poussée jusqu'au bout et ce produit amorphe n'est-il qu'un mélange d'éther nonacétique et d'éthers inférieurs?

Ether benzoïque. — Le rhamninoase traité par le chlorure benzoïque et la soude a donné un mélange amorphe d'éthers benzoïques qu'il n'a pas été possible d'isoler. Trouvé : C, 67; H, 5 — calculé pour C¹⁸H²⁶O⁸(C⁷H⁵O²)⁶ : C, 65,69; H, 5,11; et pour C¹⁸H²⁴O⁶(C⁷H⁵O²)⁸ : C, 68,09; H, 4,90.

Action de l'hydrogène. — Quand on traite une solution de rhamnino-
se à 1/3 par de l'amalgame de Na à 4 0/0 en maintenant le tout
dans l'eau glacée, le pouvoir réducteur du sucre n'est plus qu'à
peine sensible au bout de 48 heures. La liqueur, qui s'est très peu
colorée quand l'opération a été bien conduite, est neutralisée par
 SO^4H^2 , concentrée et traitée par plusieurs volumes d'alcool à 90°
bouillant. Après refroidissement on sépare SO^4Na^2 et on ajoute
 SO^4H^2 étendu pour en précipiter à l'état de SO^4Na^2 la soude
s'est combinée à un acide organique formé secondairement pendant
la réaction principale. Après filtration on neutralise cet acide avec
de l'eau de baryte et on évapore à siccité. On reprend par l'alcool
bouillant, qui laisse indissoute la plus grande partie du sel de
baryte.

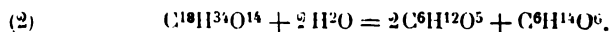
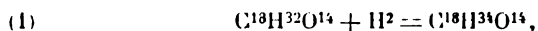
L'alcool distillé laisse un résidu qui pèse environ 75 0/0 de
rhamnino-*se* employé et est formé en majeure partie de rhamni-
 $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}^{14}$.

Mais ce sucre hydrogéné n'a pu être obtenu complètement
exempt de sel de baryte et de rhamnino-*se*. Dans les conditions
plus favorables il contenait encore de 1/25 à 1/30 de ce dernier
2 0/0 de BaO.

Ce sucre est plus lévogyre que le rhamnino-*se* : $\alpha_D = -$
Privé de BaO par SO^4H^2 il ne précipite pas le réactif de Guaiac
(sulfate de cuivre ammoniacal) ce qui montre qu'il ne contient
de dulcité à laquelle ce réactif est si sensible. Les alcalis ne
l'attaquent pas sensiblement.

La réaction la plus intéressante de la rhamninite et qui en
fait connaître la nature est son hydrolyse par les acides étendus. A
l'avoir chauffé pendant 3 heures avec SO^4H^2 à 2,5 0/0, on voit
le pouvoir rotatoire changer de signe et devenir $\alpha_D = + 5^{\circ}, 3$. Après
élimination de SO^4H^2 par CO_3Ba on évapore la liqueur et le résidu
traité par l'alcool absolu lui abandonne du rhamnose qu'il est facile
d'obtenir cristallisé en le reprenant par l'eau. La partie qui est
soluble est de la dulcité.

La réaction peut s'exprimer ainsi :



Exp. — 11^{gr},88 de rhamninite, contenant 0^{gr},27 BaO, ainsi traité
ont donné : Rhamnose cristallisé, 6^{gr},77 ($\alpha_D = + 9^{\circ}$); Duk
(fondant à 188°), 2^{gr},21. L'analyse de la solution par la liqueur
Fehling avait donné 8^{gr},16 de rhamnose, soit bien près de la qu-

tité théorique. Quant au rendement plus faible en dulcite, il s'explique par l'attaque partielle par NaOH de la partie aldéhydique du rhamninoose qui, par hydratation, donne du galactose.

La solution de rhamninite additionnée de baryte, puis d'alcool, a donné un composé répondant à la formule $C^{18}H^{34}O^{14} \cdot 2BaO$.

(Le précipité, lavé à l'alcool, a été décomposé par CO^2 et CO^2Ba transformé en sulfate. Pour 1^{er},023 de sucre on a obtenu : 0^{er},966 SO^4Ba ; soit BaO , 38.26. Calculé, 39.23);

Le composé plombique obtenu en précipitant le sucre par l'acétate de plomb ammoniacal répond à la formule $C^{18}H^{34}O^{14} \cdot 4PbO$. (Pour 1 gramme composé : Trouvé, 0^{er},920 SO^4Pb ; soit PbO , 67.7; Calculé, 65.3.)

La rhamninite a donné, avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude, un mélange d'éthers nonacétique et octacétique. Trouvé $C^2H^4O^2$, 61.06; Calculé, 59.23 pour $C^{18}H^{36}O^6(C^2H^3O^2)^8$ et 63.38 pour $C^{18}H^{35}O^5(C^2H^3O^2)^9$ (Matière, 0^{er},511; Dosé $C^2H^4O^2$, 0^{er},312).

Oxydation. — L'oxydation du rhamninoose par le brome vient confirmer sa formule en C^{18} . Elle donne, en effet, un acide rhamnitrionique qui est au rhamninoose ce que l'acide lactobionique est au lactose.

Pour préparer cet acide, on dissout 10 p. de rhamninoose dans 7 p. d'eau et on ajoute en plusieurs fois 5 p. de brome. Quand la liqueur ne réduit plus sensiblement la liqueur de Fehling, ce qui demande une huitaine de jours, on élimine Br en agitant la liqueur avec des rognures d'argent jusqu'à décoloration complète, puis l'acide bromhydrique par l'oxyde d'argent et l'argent par HCl. On chauffe ensuite la liqueur en l'amenant en consistance sirupeuse pour en chasser un peu d'acide acétique formé, puis on la neutralise par la baryte ou la chaux et on évapore à siccité. Le résidu est épuisé par l'alcool à 95° bouillant qui enlève le sucre qui a échappé à l'oxydation. Le sel de chaux est ensuite décomposé par l'acide oxalique, ou le sel de baryte par l'acide sulfurique. Dans ce dernier cas, il faut additionner la liqueur de plusieurs volumes d'alcool pour obtenir la séparation complète du sulfate de baryte. Il ne reste plus qu'à filtrer et évaporer à siccité. On a alors non de l'acide rhamnitrionique, mais un mélange de cet acide et de lactone à saveur sucrée et à peine acide. Ce mélange, séché à 100°, a pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = -94^{\circ},9$ et fond vers 125°.

Il ne sature immédiatement que la moitié de BaO qu'exigerait l'acide, mais presque au fur et à mesure qu'il est neutralisé il s'acidifie en s'hydratant et finalement arrive à en saturer la quantité théorique. L'analyse montre également qu'on a affaire à un mélange

de lactone et d'acide. Trouvé : C, 45.53; H, 6.73 — Calculé pour l'acide $C^{18}H^{32}O^{15}$: C, 44.26; H, 6.56 — Calculé pour la lactone $C^{18}H^{30}O^{14}$: C, 45.96; H, 6.38. — Matière, 0^{gr},2795; Co^a, 0^{gr},4645; H²O, 0^{gr},169.

Le sel de calcium $(C^{18}H^{31}O^{15})^2Ca$ a donné à l'analyse, 3.94 Ca; Calculé, 3.81, (1^{gr},002 sel a donné 0^{gr},098 CO³Ca).

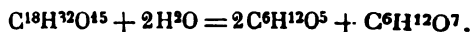
Le sel de baryum $(C^{18}H^{31}O^{15})^2Ba$ a donné, 12.38 Ba; Calculé, 12.33, (1^{gr},0305 sel a donné 0^{gr},217 So⁴Ba).

Tous ces sels sont solubles et incristallisables.

L'acide trionique ne précipite ni l'acétate neutre, ni l'acétate basique de plomb. Avec l'acétate de plomb ammoniacal, il donne un ppté dont la composition correspond à $C^{18}H^{32}O^{15} \cdot 4PbO$ (0^{gr},98 de matière a donné : SO⁴Pb, 0^{gr},845; d'où PbO, 63.26; Calculé, 64.58).

L'acide rhamnino-trionique ne réduit pas la liqueur de Fehling.

La réaction capitale de l'acide rhamnino-trionique est sa transformation à chaud sous l'influence des acides étendus en 2 moléc. de rhamnose et 1 moléc. d'acide galactonique



Exp. — 5 grammes acide rhamnino-trionique ont été chauffés à 100° en matras scellé avec 60 grammes SO⁴H² à 2.5 0/0 jusqu'à ce que le pouvoir rotatoire eût cessé de baisser, ce qui a demandé 3 heures. On avait alors $\alpha = -2^{\circ},66$, soit environ $\alpha_p = -15^{\circ}$. On a neutralisé SO⁴H² avec BaO, fait bouillir la liqueur avec CO³Ca en excès, filtré, évaporé à siccité et traité le résidu par l'alcool absolu. Le rhamnose est entré en dissolution et le galactonate de Ca est resté indissous. Par évaporation de l'alcool et dessiccation à 100° on a eu le poids de rhamnose. Après l'avoir fait cristalliser dans l'eau on a reconnu son pouvoir rotatoire et son point de fusion. L'acide galactonique a été caractérisé par son pouvoir rotatoire et l'analyse de son sel de chaux. Celui-ci a donné : Ca, 8.77; Calculé, 8.95 pour $(C^6H^{11}O^7)^2Ca$ (pour 0^{gr},975 sel, obtenu 0^{gr},291 SO⁴Ca).

Une autre partie du galactonate de chaux a été décomposée par l'acide oxalique et la liqueur rapidement examinée au polarimètre. On a trouvé $\alpha_p = -8^{\circ},34$; une demi-heure après $\alpha_p = -11^{\circ}$ et le lendemain $\alpha_p = -16^{\circ},5$. La liqueur chauffée 1 heure 1/2 à 100° a donné après refroidissement $\alpha_p = -51^{\circ},8$. C'est bien ainsi que se comporte l'acide galactonique.

Les 5 grammes d'acide rhamnino-trionique ont ainsi donné : rhamnose, 3^{gr},17 (calculé, 3^{gr},24); acide galactonique, 1^{gr},76 (calculé, 2^{gr},03).

Cryoscopie. — La cryoscopie a donné les résultats suivants pour le rhamninose :

P.	C.	$\frac{C}{P} \times 472.$
Poids du sucre dans 100 gr. d'eau.	Abaissement du point de congélation.	Abaissement moléculaire.
6,96.....	0,375	25.45
5,00.....	0,250	23.60
2,50.....	0,120	22.66
1,50.....	0,066	20.77
1,00.....	0,040	18.88

Pour l'acide trionique :

P.	C.	$\frac{C}{P} \times 488.$
gr		
6,37.....	0,3166	24.25
5,00.....	0,2500	24.40
2,50.....	0,1250	24.40
1,50.....	0,0700	22.77
1,00.....	0,0387	18.88

Ces résultats montrent nettement que l'abaissement moléculaire pour le rhamninose et l'acide rhamninotricionique diminue fortement avec la dilution; d'où la nécessité, que l'on connaît déjà, de faire plusieurs expériences cryoscopiques pour la détermination du poids moléculaire de certains corps, une seule observation avec une solution trop concentrée pouvant conduire à un poids moléculaire trop faible.

N° 225. — Sur la rhamninase et la xanthoramnine; par MM. Charles et Georges TANRET.

La rhamninase dont nous nous sommes servis pour la préparation du rhamninose a été préparée en lixiviant rapidement avec de l'eau froide la graine d'Avignon grossièrement pulvérisée, de manière à obtenir 2 p. de liqueur pour 1 p. de fruits. En versant dans la colature 2 fois son poids d'alcool à 80°, on en précipite la rhamninase brute. On la recueille sur un filtre sans plis, on la lave avec de l'alcool à 80°, puis on la ressuie fortement entre des feuilles de papier brouillard. Le produit pâteux alcoolique renferme de 28 à 50 0/0 de matière sèche. Comme il est très soluble dans l'eau, c'est sous cet état que nous avons employé la rhamninase; son activité ne nous a pas paru diminuer notablement après plusieurs mois de

préparation. Cette rhamninase supposée sèche est composés (17 0/0), de parties coagulables par la chaleur (53 0/0) galactane.

Pour étudier l'activité de la rhamninase, nous avons préparé des solutions de xanthorhamnine à 1/15° et après les avoir portée à la température à laquelle nous désirions expérimenter, nous les avons additionnées d'un même poids de rhamninase, soit 0^{gr},165 posée sèche) pour 100 cc. de solution contenant 6^{gr},66 de glucose. Après 4 heures 10 minutes de séjour à l'étuve ou dans un bain exactement maintenu à la température voulue, les précipités ont été recueillis, lavés et séchés à 100°. Dans le tableau suivant, nous résumons nos résultats, T représente la température de l'expérience, *t* le temps au bout duquel les précipités ont commencé à déposer, P le poids de ces précipités et *p* leur poids rapporté à celui qui se forme à 70° et qui a été pris égal à 100.

T.	<i>t</i> .	P.	<i>p</i> .
85°	0	0 ^{gr}	0
80	28'	0,498	31.5
75	6	1,245	78.8
70	7	1,580	100.0
65	10	1,427	90.3
60	20	1,321	83.6
55	25	1,202	76.1
50	33	1,183	74.8
45	35	1,173	74.2
40	38	0,629	39.8
35	40	0,466	29.5
30	40	0,396	25.0
25	72	0,200	12.6
20	225	P trop faible pour être recueilli.	

La température optima de la rhamninase est ainsi voisine de 70° et la température mortelle de 85°. Comme contrôle de cette manière, une solution de rhamninase a été portée à 85° pendant 10 minutes seulement, puis versée dans une solution de xanthorhamnine qu'on a maintenue à 50°. Or, l'action de la rhamninase a été nulle, le ferment était donc bien tué.

Nous ajouterons que l'eau seule agit aussi sur la xanthorhamnine. C'est ainsi qu'une solution de ce glucoside qu'on chauffe à 100° commence à se troubler au bout de 5 heures. Très lentement, elle dépose un précipité cristallin d'un jaune pâle bien différent d'aspect et de composition de celui que donne la rhamninase et qui n'est pas comme celui-ci mélangé de rhamnétine. Ce corps est un glucoside

nouveau dont la composition centésimale est très voisine de celle de la xanthorhamnine et qui donne par hydrolyse plus de rhamnose que celle-ci. C'est pour cette raison que le pouvoir rotatoire des sucres qui proviennent du dédoublement de la xanthorhamnine par les acides est inférieur d'un degré à celui d'un mélange de 2 p. de rhamnose et 1 p. de galactose. La rhamninase étant sans action sur ce glucoside insoluble, il ne participe pas à la formation du rhamninose.

Quant à la solution d'où ce glucoside s'est déposé, elle ne contient pas de sucre, mais la xanthorhamnine y est devenue plus soluble et plus *dextrogyre* ($\alpha_D + 5^\circ$ au lieu de $+ 3^\circ,75$) qu'elle ne l'était primitivement. Nos observations nous ont ainsi amené à confirmer celles de Schützenberger qui admettait deux xanthorhamnines α et β , différant l'une de l'autre par leur solubilité et peut-être aussi par leur composition.

Comme les dernières cristallisations qui constituent la xanthorhamnine β ne nous ont pas donné de produit insoluble par l'action de l'eau, nous en concluons que c'est cette action même qui transforme la xanthorhamnine α (ou xanthorhamnine ordinaire) en xanthorhamnine β plus soluble (ou mieux xanthorhamnénine) avec départ du glucoside insoluble dont nous avons indiqué la formation.

Il nous resterait à établir les relations exactes qui existent entre tous ces glucosides, mais forcés d'interrompre nos recherches, nous tenons à en présenter dès maintenant ces premiers résultats.

N° 226. — Sur la saponification du benzonitrile;
par M. Ch. RABAUT.

On sait avec quelle facilité on peut, en général, passer du sel ammoniacal au nitrile correspondant par perte de $2H^2O$. Le plus souvent, le corps intermédiaire, l'amide, peut être isolé; dans la transformation inverse, passage du nitrile à l'acide correspondant, il est plus difficile d'isoler l'amide. On peut y arriver par la méthode de Radziszewski [Action de H^2O^2 sur les nitriles en solution alcaline (*Berichte* 1885), t. 1, p. 355]. D'après Dienert (*Journ. für prakt. Ch.*, t. 52, p. 631), le rendement en amide par rapport au benzonitrile est très satisfaisant.

Ayant repris l'étude de cette réaction, il m'a semblé que la présence de H^2O^2 n'était pas absolument nécessaire. En effet, ayant chauffé au bain-marie, avec réfrigérant ascendant, une solution alcoolique de benzonitrile additionnée de potasse étendue, j'ai obtenu de la benzamide en quantité presque théorique. Le rende-

ment en benzamide est fonction de la quantité de potasse employée, ainsi que le montrent les résultats suivants :

C ⁶ H ⁵ .CAz employé.	KOH employée.	Rendement en benzamide.
10 ^{gr}	6 ^{gr}	98 ⁰ / ₁₀
10	1,12 (20 ^{cc} KOH normale)	70
10	0,56 (10 ^{cc} KOH normale)	40

Dans ces trois essais le benzonitrile était dissout dans 100 cc d'alcool et le temps de chauffe égale à 1 heure. Il ne s'est dégagé qu'une trace insignifiante d' AzH_3 .

Si on employait la potasse concentrée, on obtiendrait presque uniquement de l'acide benzoïque. Le manuel opératoire suivi a été le suivant : après la chauffe, j'ai neutralisé exactement la potasse, séparé le sulfate de potasse formé par filtration et évaporé la solution alcoolique de benzamide, on obtient celle-ci pure du premier jet.

La présence de potasse semble nécessaire à cette saponification : en chauffant en tube scellé pendant 1 heure à 100° du benzonitrile en solution alcoolique étendue, on n'obtient pas de benzamide.

En présence de potasse et dans les mêmes conditions que précédemment, le cyanure de benzyle m'a donné l'amide correspondante, mais avec un moins bon rendement.

Je me propose de continuer cette recherche sur d'autres nitriles.

(Travail fait au laboratoire des travaux pratiques de chimie.
Faculté de médecine de Paris.)

N° 227. — Sur une préparation de l'aldéhyde anisique; par M. H. LABBÉ.

Cannizaro avait obtenu l'aldéhyde anisique, à partir de l'anéthol, en oxydant celui-ci au moyen d'acide azotique étendu. Cette méthode, employée sans précautions, donne de très faibles rendements, dus à l'action très violente exercée par l'acide azotique sur la molécule de l'anéthol. Actuellement tombée dans l'oubli, elle a été remplacée partout par l'oxydation au moyen du bichromate (Rossel, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 151, p. 28). On obtient ainsi des rendements un peu plus élevés, mais encore médiocres.

J'ai eu l'idée de revenir à la méthode primitive de Cannizaro, en la modifiant de la façon suivante : l'anéthol est dilué dans l'acide acétique cristallisable, et c'est sur ce mélange qu'on fait agir, à chaud, de l'acide azotique étendu. Dans ces conditions, les rende-

ments sont très améliorés, par suite de la formation assez minime de produits nitrés.

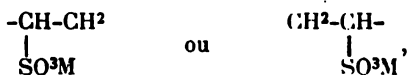
Voici le mode opératoire employé : 1 p. anéthol est diluée dans 2 p. d'acide acétique cristallisable dans un ballon assez spacieux et l'on fait couler 3,5 p. d'acide azotique à 14° B. On a eu soin de placer quelques fragments poreux dans le fond du ballon. On chauffe d'abord très doucement en agitant de temps à autre. Au bout de quatre à cinq minutes la réaction devient tout à coup tumultueuse. On éteint le feu et lorsqu'elle est calmée, on chauffe plus fortement pendant environ une demi-heure pour achever l'oxydation.

La partie insoluble est séparée dans l'entonnoir à decanter. On sature de carbonate de soude la portion aqueuse, ce qui sépare encore une huile qu'on réunit à la première. Ces portions sont agitées avec du bisulfite de sodium. Le magma cristallisé, essoré à la pompe, est lavé à l'alcool et à l'éther. On achève la préparation comme de coutume.

Les rendements obtenus avec cette méthode sont de 69 à 70 0/0 de la théorie.

N° 228. — Sur la fixation du sulfite acide de sodium sur les doubles liaisons ; par M. H. LABBÉ.

La fixation d'un radical $\text{SO}^3\text{MH}(\text{M}$ désignant un métal alcalin ou alcalino-terreux) sur une double liaison, $\text{CH}=\text{CH}$:



est resté un phénomène fort peu étudié jusqu'à maintenant. Quelques observations avaient été faites dans le cas spécial où la fonction caractéristique de la molécule est aldéhydrique ou cétonique. Tout récemment (1) M. Tiemann a repris l'étude du phénomène ainsi limité, et a mis son mécanisme dans une complète lumière. Il a déterminé les conditions exclusives de milieu dans lesquelles la fixation s'effectuait sur la fonction caractéristique, ou sur les doubles liaisons.

Il semble ressortir de ce travail que la fonction caractéristique de la molécule doit exercer une influence sur la facilité plus ou moins grande avec laquelle les doubles liaisons de la molécule fixent le radical sulfite acide.

J'ai pensé qu'il serait intéressant d'entreprendre d'une façon

Les premiers essais ont porté sur les fond hydrocarbure, alcool, acide.

1° *Hydrocarbure*. — Le styrol $C^6H^5 - CH =$ comme étant l'hydrocarbure générateur d'une déjà très étudiée au point de vue spécial en recherches (1).

Du styrol rectifié a été bouilli pendant dix heures avec un excès d'une solution de bis commerciale, préalablement additionnée de car pour éviter la présence d'acide libre.

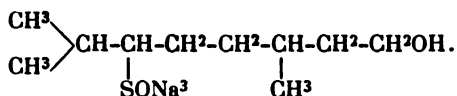
Au bout de ce temps, la solution, lavée soigneusement puis évaporé au B.-M. n'a présenté que de très sels organiques.

Après vingt heures d'ébullition, les traces n'avaient augmenté. La proportion combinée était l'essai ayant porté sur 5 grammes de styrol, il d'isoler quelques centigrammes de sel organique.

2° *Alcools* : a) *alcool cinnamique* $C^6H^5 - CH =$ Après huit heures d'ébullition, au réfrigérant ascendant d'alcool et de bisulfite, dans les mêmes conditions, on laisse refroidir, et reprend par l'alcoolique non combinée. On évapore ensuite presque à sec et on reprend par l'alcool à 90°. Comme à chaud, on évapore l'alcool et reprend de

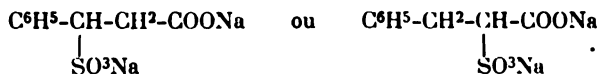
b) *Alcools aliphaliques. Géraniol.* — Après huit heures d'un traitement identique au réfrigérant ascendant, la quantité d'alcool combinée est d'environ 15 0/0. On purifie d'une façon tout à fait analogue à celle qui a été décrite ci-dessus, et après trois traitements successifs à l'alcool on obtient un produit pur. Il se présente sous la forme d'un sel blanc, déliquescent, très soluble dans l'eau, soluble à chaud dans les alcools méthylique et éthylique. Il ressemble tout à fait au sel dihydrosulfoné stable du citral décrit par Tiemann (1) dont il ne diffère que par H^2 en plus. L'analyse donne les chiffres suivants, calculé pour $C^{10}H^{30}S^2O^7Na^2$: S, 17.67; Na, 12.70 — trouvé : S, 17.72, Na, 12.63.

c) *Citronnellol.* — Ce dernier alcool se comporte, vis à vis du bisulfite, d'une façon tout à fait analogue à celle du géraniol. Après un traitement identique, on obtient à l'état de pureté le citronnellol hydrosulfoné sodique :



C'est un sel blanc ressemblant tout à fait au dérivé correspondant du géraniol. Il présente les mêmes solubilités. Son analyse donne les résultats suivants, calculé pour $C^{10}H^{28}SO^4Na$: S, 12.69; Na, 8.84 — trouvé : S, 12.72; Na, 8.69.

3° *Acides.* — Pour les raisons exposés plus haut l'acide cinnamique a été choisi comme premier type de cette série. L'ébullition de cet acide avec la solution bisulfite le dissout entièrement au bout de 1/2 heure à 3/4 d'heures. A ce moment, il est pour la plus grande partie combiné à l'état d'hydrosulfo-cinnamate disodique, et l'addition d'un acide étendu ne le précipite plus. Son isolement du mélange des sels minéraux est, par contre, extrêmement difficile et pénible, vu sa très faible solubilité dans l'alcool, même bouillant. Les quantités de ce composé recueillies à l'état de pureté ont cependant permis de faire son analyse qui, d'après les chiffres suivants, ne laisse pas de doute sur sa constitution :



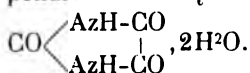
Analyse. — Calculé pour $C^9H^8O^5Na^2S$: S, 11.67; Na, 16.72 — trouvé : S, 11.56; Na, 16.76.

De cette première série d'exemples, on peut déjà noter que les doubles liaisons sont très difficilement attaquables dans les hydro-

carbures aromatiques à chaîne grasse et pas dans les conditions ou une autre molécule. Les alcools sont déjà plus facilement les alcools aliphatiques du genre fonction acide, probablement à cause de plus facilement fixer les sulfites acides. C'est le cas des cétones et des aldéhydes de la nature même de la fonction. Il est évident que, pour une molécule aldéhydique préalable et immédiate du dérivé grandement, grâce à la solubilité aqueuse ultérieure du sulfite acide sur la liaison

N° 229. — Sur un mode de synthèse de
par **M. P. CAZENEU**

En traitant un mélange d'urée et d'acide rure de phosphore, M. Panomareff a obtenu des prismes minces, transparents et incolores des réactions de l'acide parabanique ou corps obtenu ne se dissoudrait pas dans l'acide parabanique s'y dissout assez facilement. pondrait à l'analyse à l'acide parabanique

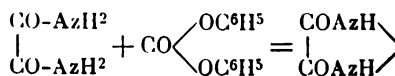


La synthèse de l'acide parabanique par rien moins que prouvée, puisque le corps caractères différentiels importants qui ne confondre avec la véritable oxalylurée dérivée

L'analyse centésimale du sel d'argent parabanate d'argent, mais cette concordance conclure à une identité.

Un autre mode de synthèse totale consistant sur l'oxalate d'éthyle au sein de l'alcool l'éthylate de sodium. Ce mode de production

Nous sommes parvenus à produire synthétiquement en faisant réagir l'oxamide sur l'urée conformément à l'équation suivante :



Voici les conditions expérimentales :

On porte à l'ébullition tranquille cinq parties de carbonate de phényle. Le thermomètre plongé dans le carbonate en fusion marque de 240-250°. On projette dans la masse liquide une partie d'oxamide en poudre. Le mélange un peu pâteux se liquéfie bientôt en se colorant légèrement. On maintient en ébullition vers 240° pendant une demi-heure.

La masse refroidie est solidifiée, est bouillie avec 500 cc. d'eau pendant 5 minutes. On laisse refroidir et on filtre.

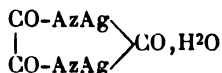
Cette solution aqueuse est fortement acide au tournesol. Elle renferme du phénol et de l'acide parabanique.

Ce dernier est mis en évidence de la façon suivante : on évapore le liquide aqueux à siccité dans le vide sur l'acide sulfurique et sur la chaux sodée.

On obtient d'emblée de petits cristaux blancs offrant tous les caractères de solubilité de l'acide parabanique et ses caractères organoleptiques. En reprenant par l'éther, et évaporant lentement, on obtient des cristaux très nets et très purs. En reprenant par l'eau au lieu d'éther, on sépare également l'acide parabanique mêlé d'un peu d'oxamide entraînée.

Dans cette solution aqueuse le nitrate d'argent donne un précipité qu'une addition d'ammoniaque augmente et rend gélatineux. C'est un caractère de l'acide parabanique.

Le sel d'argent analysé a donné à la calcination : Pour matière, 0^{gr},3615 ; Ag, 0^{gr},2275, soit 62.93 0/0. La formule



exige 62.42.

Nous l'avions préalablement chauffé à 100° pour le sécher de l'eau hygroscopique, l'eau de cristallisation n'étant chassée qu'à 165°. A 100° il est devenu grisâtre et a dû légèrement s'altérer. Le résultat à 1/2 0/0 près dans le dosage de l'argent que nous avons obtenu, s'explique par cette très légère altération.

D'ailleurs le dosage de l'azote a indiqué inversement, un léger déficit en rapport avec le sens de l'altération. Pour matière, 0^{gr},3137 ; — nous avons obtenu en centièmes : Az, 8.05 — la théorie exige 8.53.

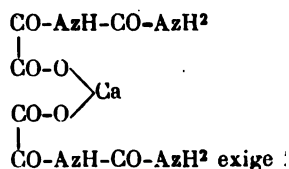
Le corps libre cristallisé de l'éther nous a donné à l'analyse : Pour matière, 0^{gr},3811 — soit en centièmes : C, 31.40 ; H, 1.82 ; Az, 24.62 — la théorie exige : C, 31.58 ; H, 1.75 ; Az, 24.56.

Nous avons encore confirmé la synthèse de la façon suivante :

La solution aqueuse provenant de l'épuration de l'oxamide sur le carbonate pendant quelques minutes à l'ébullition et de chaux pur précipité.

Par évaporation dans le vide, nous avons perdu de l'eau de cristallisation à 100° 11.08 0/0. La formule $C^6H^6Az^4O^8Ca, 2H^2O$

La calcination au rouge a donné pour 0.87, 14.11 soit 18.80 0/0. La formule de l'ox



La production de cet oxalurate s'est faite en présence des carbonates et même du carbonate de phényle vers 240-250° est le

La synthèse de l'acide parabanique par démonstration. Les rendements sont faibles environ de l'oxamide employé. L'attaque du carbonate de phényle vers 240-250° est le détruit ; même à 240-250° cet acide ten rendements faibles.

Cette réaction semble, dans tous les cas sans doute applicable aux homologues de l'acide parabanique.

N° 230. — Sur la miellée de l'Evo par M. L. MAQUEN

Pendant les saisons sèches, il arrive que *japonica* se recouvre d'une exsudation collante, qui possède comme celle-ci une odeur mais affecte seulement l'extrémité des ramifications.

Cette matière, sur laquelle on ne possède aucune donnée précise, s'est montrée particulièrement abondante cette année, ce qui nous a permis de la soumettre

Sirupeuse au début de son apparition, elle se dessèche assez rapidement à l'air et forme alors à la partie supérieure des feuilles un enduit pelliculaire, de structure cristalline et feutrée, qui se détache sans peine de la plante; dans tous les cas son apparition coïncide avec la présence de nombreux pucerons, qui habitent la face inférieure des feuilles, et les seuls rameaux qui restent indemnes sont ceux qui ne portent pas d'insectes.

C'est donc à ceux-ci qu'il faut rapporter l'origine de cette sécrétion anormale, qu'ils provoquent évidemment pour en constituer une réserve alimentaire.

La miellée de l'*Evonymus japonica* étant très soluble dans l'eau, rien n'est plus facile que de l'extraire des sommités qu'elle recouvre; il suffit, pour cela, de laver celles-ci à deux reprises différentes avec un peu d'eau tiède et de filtrer la dissolution.

On obtient ainsi un liquide parfaitement incolore et légèrement sucré qui, après concentration, dépose des cristaux de dulcite pure et laisse un résidu brunâtre, à consistance de mélasse, qui paraît formé surtout de sucres réducteurs; on a pu y caractériser la présence du glucose par la formation de phénylglucosazone avec l'acétate de phénylhydrazine et celle de l'acide saccharique par oxydation nitrique.

La dulcite existant en nature dans le fusain du Japon, ainsi que dans le fusain d'Europe, la miellée dont il s'agit n'est donc qu'une simple exsudation du suc cellulaire de la plante, qui est provoquée par la piqûre accidentelle des insectes, sans subir de ce chef aucun changement appréciable dans sa nature chimique.

C'est surtout ce dernier point qu'il nous a paru intéressant de mettre en lumière, au milieu de l'obscurité qui règne encore aujourd'hui sur la cause déterminante de ces sécrétions normales ou pathologiques qui sont connues sous le nom de miellées ou de mannes.

J'ajouterai que, lorsque la saison est favorable à la production de cette substance, on peut l'utiliser avec avantage à la préparation de la dulcite, qu'elle fournit pure après deux cristallisations seulement.

N° 231. — Genèse des constituants terpéniques de l'essence de bergamote; par M. Eugène CHARABOT.

Lorsqu'on étudie la composition des huiles essentielles, on est frappé de ce fait que le même composé terpénique oxygéné est généralement accompagné du même hydrocarbure terpénique.

Tantôt le constituant oxygéné (alcool terdrocarbure par les éléments de l'eau : linal C¹⁰H¹⁸; bornéol C¹⁰H¹⁸O et camphène C¹⁰H¹⁶ terpéniques C¹⁵H²⁶O et sesquiterpènes C¹⁵H²⁴

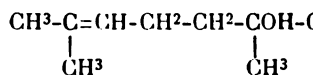
Tantôt le constituant oxygéné (aldéhyde terdrocarbure par un atome d'oxygène : c C¹⁰H¹⁶.

Tantôt enfin, le constituant oxygéné d par la substitution d'un atome d'oxygène gène : carvone C¹⁰H¹⁴O et limonène C¹⁰H¹⁶

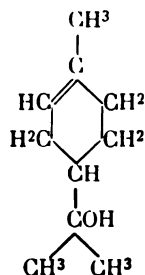
La même essence renferme souvent, à c terpènes, des alcools terpéniques, leurs é aldéhydes correspondant à ces alcools, générale, un ensemble de composés que l'o former les uns en les autres.

Un problème se pose donc, qui consiste l'aide duquel les divers constituants d'une se forment aux dépens les uns des autres.

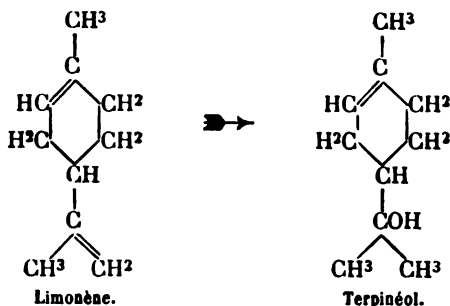
J'ai tout d'abord examiné le cas du linal qui l'accompagnent dans l'essence de berg des recherches effectuées dans cette voie c sente note. Il est intéressant de remarquer c on rencontre à la fois du géraniol et du linal mène instable, qui domine, le géraniol par sance que par isomérisation du linalol. Ce fai qui consisterait à admettre que les alcools par hydratation de certains terpènes concor l'on sait sur la fixation des éléments de l' doublement liés, à savoir : cette fixation s' groupement OH se trouve rattaché à un car



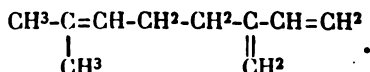
répond bien à cette condition, comme d'ail



Or, on sait que le terpinéol se forme aisément par hydratation du limonène :



Aussi bien, MM. Power et Kleber (1) ont découvert dans l'essence de *myrcia acris* un terpène, le *myrcène*, qui donne du linalol par hydratation et de l'acide succinique par oxydation au moyen du permanganate. En vertu de ces faits, il ne me paraît pas téméraire, puisque la constitution du linalol est aujourd'hui parfaitement connue, d'attribuer au myrcène la formule de structure suivante :



Le passage du myrcène au linalol est alors en tous points analogue à celui du limonène au terpinéol.

M. Schmidt (2) a montré que l'essence extraite des cubèbes jeunes renfermait deux sesquiterpènes, mais ne contenait pas trace d'alcool sesquiterpénique, tandis qu'il a signalé, dans l'essence de cubèbes vieux, la présence d'un alcool sesquiterpénique, $\text{C}^{15}\text{H}^{26}\text{O}$, qui paraît s'être formé aux dépens de l'un des sesquiterpènes pendant le développement du fruit.

On est donc tenté d'admettre, par analogie et en vertu des considérations qui précèdent, que le linalol prend naissance dans les végétaux par hydratation d'un terpène identique ou analogue au myrcène.

Les observations qui vont suivre ont été faites sur deux essences de bergamote extraites, l'une de fruits complètement développés mais verts, l'autre de fruits mûrs cueillis sur les mêmes arbres. Les différences que j'ai constatées entre ces deux essences proviennent donc du phénomène de la maturation du fruit.

(1) POWER et KLEBER, *Pharmaceutische Rundschau*, t. 13, p. 13.

(2) SCHMIDT, *D. ch. G.*, t. 10, p. 188.

L'essence obtenue avec des fruits verts possédait une odeur plus commune que celle extraite de fruits mûrs, ses constantes physiques étaient les suivantes :

Densité à 14°.....	0,882
Densité à 18°.....	0,879
Pouvoir rotatoire (pour une épaisseur de 100 mm.)	+14°38'

L'essence de fruits mûrs possédait les constantes suivantes :

Densité à 14°.....	0,883
Densité à 18°.....	0,880
Pouvoir rotatoire.....	+20°30'

Les pouvoirs rotatoires semblent déjà indiquer que la première essence renferme une portion terpénique ou bien moins abondante ou bien moins riche en limonène que celle de la seconde essence.

Acides libres.

J'ai dosé les acides libres dans les essences préalablement étendues d'alcool pour éviter toute saponification.

Pour neutraliser 14 gr. d'essence de fruits verts, il a fallu 1^{cc},35 de potasse demi-normale, ce qui correspond à 0,289 0/0 d'acide acétique.

Les acides contenus dans 18^{gr},507 d'essence de fruits mûrs ont été neutralisés par 1^{cc},75 de potasse demi-normale, d'où l'on déduit que l'acidité en acide acétique est de 0,283 0/0.

On voit que la proportion des acides libres diminue légèrement pendant la maturation.

Acétate de linalyle.

Pour doser l'acétate de linalyle dans les deux essences, j'ai employé la méthode de M. Bertram qui consiste à chauffer quelques grammes de produit pendant une demi-heure avec un volume déterminé de potasse alcoolique titrée et à doser ensuite l'excès d'alcali.

Essence de fruits verts. — 4^{gr},381 de cette essence ont exigé, pour la saponification des éthers, 15^{cc},45 de potasse alcoolique demi-normale, ce qui correspond à une teneur en acétate de linalyle de 33,8 0/0.

Essence de fruits mûrs. — Pour saponifier les éthers contenus dans 4^{gr},851 d'essence il a fallu 18^{cc},9 de solution demi-normale de potasse, d'où l'on déduit que la teneur en acétate de linalyle était de 38,2 0/0.

Donc, pendant la maturation, la proportion d'éther a augmenté de 4,4 0/0, c'est-à-dire d'une façon très sensible.

Cette observation concorde d'ailleurs avec celle de M. Fritzsche(1) qui a constaté qu'une essence de bergamote obtenue par expression de fruits verts ne renfermait que 31,04 0/0 d'acétate de linalyle, tandis qu'une essence extraite de fruits demi-mûrs en contenait 33,24 0/0 et une essence de fruits tout à fait mûrs 44 0/0.

Linalol libre et linalol total.

On sait que le dosage du linalol ne s'effectue pas d'une façon rigoureuse par acétylation et saponification successives, cet alcool se déshydratant partiellement sous l'influence de l'anhydride acétique. En outre, les nombres que l'on trouve dépendent à la fois du volume de l'anhydride mis en jeu et du temps pendant lequel on chauffe le produit. Les meilleurs résultats s'obtiennent en employant des volumes égaux d'essence et d'anhydride acétique et chauffant pendant deux heures. Ainsi que me l'a montré une série d'expériences que j'ai faites à ce sujet, lorsqu'on dose ainsi le linalol dans un produit ne renfermant pas d'acétate de linalyle, l'erreur commise atteint 18 0/0 de la teneur exacte en linalol. Si la teneur du produit en acétate de linalyle est de n 0/0, l'erreur commise dans le dosage du linalol total se trouve réduite à environ $18 \frac{10}{n}$ 0/0.

Toutefois, au point de vue des recherches que je poursuis, la méthode de dosage du linalol par acétylation et saponification successives peut être considérée comme suffisante, puisqu'il s'agit simplement d'obtenir des résultats comparatifs et qu'on atteint ce but en opérant exactement dans les mêmes conditions.

Environ 20 cc. de chacune des deux essences ont été chauffés sur un même bain de sable, pendant deux heures, à une douce ébullition avec 20 cc. d'anhydride acétique et 2 gr. d'acétate de sodium fondu. Après refroidissement, j'ai ajouté de l'eau et lavé jusqu'à réaction neutre. Les huiles essentielles ainsi acétylées ont été séchées sur du sulfate de sodium anhydre, puis filtrées et soumises à la saponification quantitative. Voici les résultats que j'ai obtenu :

Essence de fruits verts. — 3^{re}, 576 d'essence acétylée ont consommé 15^{cc}, 8 de potasse alcoolique demi-normale, ce qui indique

(1) SCHIMMEL, *Bulletin semestriel*, avril 1896, p. 21.

une teneur en éther de 43,3 0/0 du produit acétylé. En admettant une erreur de 15 0/0, on voit que la teneur en éther de la nouvelle substance est de 50,9 0/0; il en résulte que l'essence primitive renfermait 15,1 0/0 d'alcool non combiné.

En résumé, l'essence de fruits verts renfermait 26,6 0/0 d'alcool combiné et 15,1 0/0 d'alcool libre.

Essence de fruits mûrs. — Pour saponifier 3^{gr},373 de cette essence, il a fallu, après acétylation, 13 cc. de potasse alcoolique demi-normale et qui correspond à 38 0/0 d'éther. En tenant compte de l'erreur de 15 0/0 admise comme moyenne, on trouve 44,7 0/0; la proportion de linalol libre, est par conséquent de 5,6 0/0 dans l'essence primitive.

Ainsi, *la richesse de l'essence en linalol total diminue pendant la maturation.* Tandis qu'elle était de 41,7 0/0 dans une essence extraite de fruits verts, elle n'atteignait plus que 35,6 0/0 dans l'huile essentielle provenant des fruits mûrs.

Terpènes (Limonène et dipentène).

Il était particulièrement intéressant d'étudier comparativement les portions terpéniques des deux essences et de rapprocher les résultats de cette étude de ceux que je viens d'exposer.

A cet effet, 200 gr. de chacun des deux produits ont été saponifiés par ébullition pendant une heure avec un faible excès de potasse alcoolique, ensuite les huiles saponifiées ont été précipitées par addition d'eau, lavées, décantées et séchées. Elles avaient pris une couleur jaune rougeâtre et perdu toute odeur type d'essence de bergamote pour acquérir celle de l'essence d'oranges douces.

Leurs constantes physiques étaient les suivantes :

Essence de fruits verts saponifiée ...	Densité à 16°.....	0,8625
	Pouvoir rotatoire....	+13°52'
Essence de fruits mûrs saponifiée ...	Densité à 16°.....	0,8615
	Pouvoir rotatoire....	+20°10'

Remarquons en passant que la densité de l'essence de fruits mûrs subit, par saponification, une diminution plus forte que celle de l'essence de fruits verts, ce qui concorde avec le fait signalé plus haut que les fruits mûrs renferment une essence plus riche en acétate de linalyle que les fruits verts.

J'ai soumis, exactement dans les mêmes conditions, les deux produits saponifiés à la distillation fractionnée et obtenu les résultats suivants, en opérant sur 160 cc. de chacune des deux essences :

Premier fractionnement.

TEMPÉRATURES.	I. ESSENCE DE FRUITS VERTS.		II. ESSENCE DE FRUITS MURS.	
	Volume du liquide recueilli.	Pouvoir rotatoire $l = 100\text{mm.}$	Volume du liquide recueilli.	Pouvoir rotatoire $l = 100\text{mm.}$
180-190°.....	104 ^{cc}	+23° 20'	116 ^{cc}	+29° 28'
190-200°.....	34	— 5° 10'	29	+ 0° 08'
Résidu et perte.....	22	»	15	»

Deuxième fractionnement.

TEMPÉRATURES.	I. ESSENCE DE FRUITS VERTS.			II. ESSENCE DE FRUITS MURS.		
	Volume du liquide recueilli.	Pouvoir rotatoire.	Densité à 18°.	Volume du liquide recueilli.	Pouvoir rotatoire.	Densité à 18°.
177-183°.....	93 ^{cc}	+30° 10'	0,857	105 ^{cc}	+34°	0,855
183-200°.....	36	+ 2° 14'	»	30	+ 4°	»
Résidu.....	»	»	»	»	»	»

La densité de la fraction 177-183° du produit I correspond à une substance plus riche en linalol que celle de la fraction correspondante du produit II. La fraction 177-183 de ce dernier produit étant, malgré cela, plus abondante que la même fraction du produit I, il en résulte nécessairement que la proportion des terpènes augmente pendant la maturation des fruits.

On sait que la portion terpénique de l'essence de bergamote consiste en un mélange de limonène et de dipentène, je me suis demandé si les proportions relatives de ces deux hydrocarbures restaient ou non constantes pendant le développement du fruit. Pour résoudre la question il suffit de débarrasser des moindres traces de linalol la première fraction de chacune des deux essences et de comparer les pouvoirs rotatoires dans les deux cas, le produit à pouvoir rotatoire le plus élevé étant le plus riche en limonène, puisque le dipentène n'est autre chose que la forme racémique de ce terpène.

Le linalol peut être éliminé de la façon suivante, lorsqu'il ne se trouve dans un produit qu'en proportion assez faible. Par distillation fractionnée on sépare la portion distillant au-dessous de 180°

et on la chauffe au bain-marie dans le vide avec de petits fragments de sodium. Dans ces conditions, le linalol est transformé en linalol sodé. On distille ensuite le produit et l'on recueille la fraction bouillant au-dessous de 180° . On soumet cette fraction à un nouveau traitement semblable au précédent et l'on distille finalement sur du sodium, jusqu'à pouvoir rotatoire invariable, la substance ainsi obtenue.

J'ai purifié de cette façon les terpènes de l'essence de bergamote et recueilli deux produits bouillant à $173-176^{\circ}$ sous 767 mm. et ayant les pouvoirs rotatoires suivants :

Terpènes de fruits verts	$+47^{\circ}20'$
Terpènes de fruits mûrs.....	$+47^{\circ}12'$

Les pouvoirs rotatoires des deux portions terpéniques restant sensiblement égaux, les proportions relatives de limonène et de dipentène sont les mêmes dans les deux cas.

En résumé, *pendant la maturation des fruits du citrus bergamia, la portion terpénique augmente, les proportions relatives de ses constituants, limonène et dipentène, restent constantes.*

Il en résulte que ces terpènes proviennent bien de la déshydratation du linalol, constituant dont nous avons vu diminuer la proportion au cours de la maturation du fruit. En effet, si l'un des deux terpènes avait donné naissance au linalol par hydratation, leurs proportions relatives auraient varié pendant l'accomplissement de ce phénomène. Au contraire, ces proportions relatives restent constantes, nous voyons la fraction terpénique augmenter au fur et à mesure que la fraction alcoolique diminue.

Bergaptène.

Pour compléter mon étude sur le développement progressif de l'essence de bergamote, j'ai dosé le bergaptène dans les deux échantillons dont je disposais. Pour cela, j'ai évaporé les essences au bain-marie, dans des cristallisoirs identiques, jusqu'à disparition complète de l'odeur de bergamote ; j'ai ensuite pesé les résidus, qui sont constitués par le bergaptène, $C^{11}H^{20}O^2(OC_2H^5)$.

Pour 6^{gr},179 d'essence de fruits verts j'ai trouvé un résidu de 0,364, soit 5,9 0/0 ; tandis que 6^{gr},827 d'essence de fruits mûrs ont laissé un résidu de 0,377, soit 5,5 0/0. Il en résulte que *la proportion de bergaptène diminue pendant la maturation du fruit.*

Conclusions.

Les observations qui précèdent montrent que pendant la maturation du fruit du *citrus bergamia*, la composition de l'huile essentielle se modifie de la façon suivante :

- 1° La proportion des acides libres diminue légèrement ;
- 2° La richesse en acétate de linalyle augmente ;
- 3° La proportion du linalol libre et même du linalol total diminue d'une façon très sensible ;
- 4° La masse des terpènes augmente, sans que la proportion relative des deux carbures soit modifiée ;
- 5° La proportion de bergaptène diminue.

Quelles conclusions peut-on tirer de ces expériences relativement à la genèse des composés terpéniques dans la bergamote ? Le fait que la proportion de linalol total diminue pendant que la richesse en acétate de linalyle augmente, montre bien que le linalol doit faire son apparition avant son éther acétique. L'acide acétique libre agissant alors sur le linalol, éthérifie une partie de cet alcool et en déshydrate une autre partie en produisant du limonène et du dipentène, qui constitue, en présence de certains agents acides, le cortège habituel du linalol. Cette manière de voir est corroborée par le fait que la masse du mélange terpénique augmente pendant l'éthérification sans qu'on observe la moindre variation dans les proportions relatives des deux terpènes, ce qui montre que leur formation est simultanée et, qui plus est, a lieu au cours d'une même réaction.

En somme, la période active de formation du linalol est celle qui correspond au développement du fruit, l'éthérification accompagnée de déshydratation de cet alcool terpénique s'effectuant surtout pendant la maturation.

N° 232. — Sur des réactions nouvelles des bases indoliques et des corps albuminoïdes ; par M. Julius GNEZDA.

Lorsqu'on traite des urines riches en indican par l'acide oxalique cristallisé de façon qu'il reste un excès d'acide non dissous, si l'on chauffe au bain-marie, la liqueur se colore en rouge ; en agitant ensuite avec de l'éther, on extrait une matière colorante pourpre. Vu les rapports qui existent entre l'indican et l'indol, il était tout indiqué, pour expliquer le fait ci-dessus, d'examiner les réactions de l'acide oxalique et d'autres acides bibasiques, sur les bases indoliques.

Lorsqu'on fond environ 0^{gr},5 d'acide oxalique avec une trace d'indol, on obtient un sublimé, et une masse fondue d'une magnifique couleur pourpre, qui, dissoute dans de l'eau, reste colorée et n'est que légèrement altérée si l'on ajoute de la lessive de potasse. L' α -méthylindol, le skatol et l'acide *n*-méthylindolcarbonique se comportent de façon analogue, tandis que l' α -phénylindol fournit un sublimé de couleur jaune-verdâtre qui à la fin se convertit en noir. Les acides phtalique, isophtalique et téréphtalique, fondus avec l'indol, l' α -méthylindol, le skatol et l'acide *n*-méthylcarbonique donnent des sublimés d'un violet faible. L' α -phénylindol se colore en vert avec de l'acide phtalique, en violet avec de l'acide téréphtalique et ne donne aucune couleur avec l'acide isophtalique.

Les acides malonique, succinique et glutarique donnent avec l'indol, l' α -méthylindol, le skatol et l'acide *n*-méthylcarbonique des produits d'un rouge faible; par l'accroissement des acides en groupes CH² (en tenant compte d'une élévation du point de fusion) on peut reconnaître une diminution de l'intensité des réactions. L' α -phénylindol devient d'un faible jaune verdâtre avec l'acide malonique, et bleu pâle de l'azur avec les acides nommés en dernier lieu. — Puisqu'il est aussi établi, que les corps albuminoïdes donnent certaines réactions des bases indoliques, ces expériences furent étendues à ces corps protéiques. Voici le résultat :

Lorsqu'on fond de l'acide oxalique en y ajoutant de l'albumine sèche (ou en sol. concentrée), il se fait un sublimé rosacé. Il en est de même avec les peptones et la gélatine; avec les autres substances d'origine animale, on peut obtenir des colorations vertes, avec les acides glycocholique, taurocholique et cholique et la bilirubine; et avec les autres et surtout la leucine, la tyrosine, les bases xanthiques, l'urée, la neurine, la glycocolle, les sucres, etc., on a des produits peu caractéristiques d'un jaune-brunâtre sale; seule l'alloxantine devient rouge quand on la traite comme ci-dessus.

Avec les acides phtaliques, les dits corps albuminoïdes donnent des matières fondues ou sublimées d'un orangé faible; les réactions sont analogues avec les acides malonique, succinique et glutarique; l'acide cholique donne avec les premiers une coloration jaune citron.

Si l'on ajoute au skatol, à l'acide *n*-méthylindolcarbonique de l'acide fluorhydrique, ils prennent une coloration orange; il en est de même de l'indol, après dissolution dans l'alcool, l' α -phénylindol devient faiblement jaune et l' α -méthylindol violet. L'acide fluosilicique concentré réagit à chaud de manière analogue; une solution concentrée de peptone donne à chaud avec son demi volume d'acide fluosilicique une coloration rouge qui dure des mois. La gélatine

et l'albumine donnent le même résultat, mais pour la dernière, le chauffage doit être prolongé jusqu'à ce que, par l'action de l'acide, la peptonisation se soit accomplie.

Les observations que les albumines, lorsqu'on les fond avec de la potasse, produisent de l'indol et du skatol et que, par décomposition de certaines albumines, en présence des microbes, il se forme de l'indol et de l'indol nitreux, enfin que, dans l'intestin, il se fait du skatol, firent présumer qu'on obtiendrait aussi des bases indoliques par l'action des acides sur l'albumine. Cette hypothèse était corroborée par les deux observations déjà anciennes, l'une de Caventou (*Journal de Pharmacie*, t. 12, p. 200) et l'autre de Vauquelin (*Mémoires de l'Institut*, t. 7, 2^e partie, p. 51), que de la moëlle en putréfaction et le suc de papayer fermenté donnent plus aisément une coloration violette avec l'acide hydrochlorique que quand ils sont frais, or nous ne connaissons pas de colorations violettes par l'acide hydrochlorique qu'avec l'amidotyrosine, le pyridinebétaine et certaines bases indoliques, abstraction faite des couleurs d'aniline proprement dites dont la formation éventuelle au cours des réactions en question, ne saurait être soupçonnée. Il était donc logique d'essayer d'isoler une base indolique par l'action des acides sur l'albumine, en ayant égard à la précipitabilité de certaines bases indoliques par l'acide ferrocyanhydrique, et à la précipitabilité de l'albumine même par ce même acide, en tant qu'elle pouvait dépendre de l'existence d'un groupe indolique dans la molécule d'albumine. On n'est pas parvenu jusqu'ici à séparer la matière colorante bleue qui se forme par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'albumine, ni par les chlorures de phosphore, de benzoyle, d'acétyle ou de silicium.

J'ai donc traité le blanc de 10 œufs de poule par 500 cc. HCl fumant et laissé au repos une semaine. Après avoir chassé l'hydrogène sulfuré, j'ai ajouté du ferrocyanure de potassium, filtré deux jours après, lavé le précipité avec beaucoup d'eau pour séparer l'acide hydroferrocyanhydrique libre et séché dans le vide. Par l'introduction répétée du ferrocyanure de potassium dans le filtrat et après séparation, j'ai obtenu cinq résidus, dont le quatrième et le cinquième, distillés avec de la lessive de potasse (ces résidus ne sont pas décomposés par le sulfate de cuivre) ne montraient pas les réactions des bases indoliques. Les trois premiers résidus furent mêlés avec de la lessive de potasse jusqu'à réaction alcaline, additionnés d'eau et soumis à la distillation, le distillatum acidulé avec de l'acide hydrochlorique et évaporé au bain-marie jusqu'à dessiccation. Le résidu jaunâtre, soluble dans l'eau, l'alcool et

l'éther, ne donne pas de réaction avec l'acide oxalique, mais une coloration brun-rougeâtre avec l'acide sulfurique; ensuite une coloration rouge avec le nitrite de sodium et l'acide nitrique qui reste même après l'introduction de la lessive de potasse et qui, par conséquent, résulte d'un corps nitreux, comme on en obtient de beaucoup de bases indoliques. Puisque le résultat était minime et susceptible de plusieurs interprétations et qu'il fallait opérer avec des quantités considérables de liquide, j'ai eu recours à une autre méthode en prenant comme point de départ que, d'une part, certaines bases indoliques, le méthylisoindol, l'éthylindol formées avec du chlorure de zinc des produits qui sont décomposables par l'eau ou par l'éther, et que, d'autre part, le chlorure de zinc forme aisément des sels doubles. J'ai, comme plus haut, traité le blanc d'œufs de poule par l'acide chlorhydrique, laissé en repos pendant trois jours, chauffé au bain-marie et laissé refroidir. Le produit fut mêlé au carbonate de zinc laissé en repos avec un peu d'eau pendant 12 heures; puis filtré, le filtratum fut épuisé avec de l'éther, l'extrait éthéré décanté et distillé.

Le résidu est brun, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. D'odeur indolique; mais les réactions des bases indoliques, auxquelles il fut soumis, furent négatives, peut-être à cause des quantités minimes employées. Le résidu de la filtration (carbonate de zinc en excès, chlorure de zinc, sels de zinc des acides gras, etc.) fut extrait avec beaucoup d'éther, l'extrait éthéré laisse un résidu brun, huileux (avec un peu de zinc), insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il donne une coloration rouge avec le nitrite de sodium et l'acide nitrique, ainsi qu'une réaction prononcée avec l'acide oxalique, indiquant la présence de bases indoliques. Je me réserve de poursuivre cette méthode en grand au moyen d'une usine pour obtenir des produits absolument purs, puisque les expériences mentionnées exigeaient déjà des kilogrammes de réactifs.

La question de la préexistence d'un groupement indolique dans la molécule d'albumine, reste donc ouverte, bien qu'on puisse expliquer la précipitabilité de beaucoup de corps albuminoïdes par l'acide ferrocyanhydrique, leurs réactions avec l'acide nitreux, le chlorure de benzoyle, etc., par l'hypothèse que les albuminoïdes ont les mêmes rapports avec les peptones, que les bases tertiaires vis-à-vis des bases primaires, hypothèse par laquelle le processus de digestion, qui se fait dans une réaction acide, trouverait une expression chimique qui (sans égard à l'hypothèse d'une hydratation générale) lui faisait entièrement défaut.

La circonstance que les réactions d'Adamkiewicz (acide acétique

+ acide sulfurique), de Fröhde (acide sulfurique contenant du molybdène), sont fournies par les bases indoliques et que plusieurs de celles-ci, ainsi que des corps albuminoïdes, réduisent des solutions d'or etc., ne constitue aucune preuve pour la présence d'un groupe indolique comme constituant binaire de la molécule d'albumine. En effet, nous connaissons la formation des bases indoliques par l'action des acides sur les quinoléines (Ciamician et Boeris), et que d'autre part on a aussi obtenu de l'indol par la fusion des quinoléines avec de la potasse (carbostyrile-Py 2- α -oxyquinoléine), et, par certains côtés, les albumines se rapprochent des quinoléines (coagulabilité des hydrates de quinoléine), observant en outre chez certains quinoléines un enchainement des deux molécules par l'oxygène (l' α biquinolyle se forme de la quinoléine par l'action de l'oxygène en présence de chlorhydrate de quinoléine et d'ashest platiné), ce qui expliquerait, peut-être par une action analogue en principe, la transformation des peptones en albumines dans l'organisme, reversion qui a été déjà expérimentalement prouvée. La présence de l'acide cynurénique dans l'urine des chiens, dont les excréments ne contiennent pas de skatol, paraît devoir aussi faire considérer les bases indoliques obtenues en partant des corps albuminoïdes, comme dérivées des bases quinoléiques et semble désigner les albumines eux-mêmes comme des bases quinoléiniques (1).

(Travail fait au laboratoire de physiologie de l'Université de Budapest.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur le poids atomique du bore ; Henri GAUTIER (*C. R.*, t. 129, p. 595 ; 16.10.99). — L'auteur emploie, pour cette détermination, le sulfure de bore et le borure de carbone. Le sulfure a été préparé par l'action de H^2S sec sur le bore amorphe pur, préparé par le procédé de M. Moissan. H^2S était mêlé d'hydrogène pour éviter la dissociation de ce gaz sous l'influence de la chaleur ; le bore était en grand excès pour éviter la formation du pentasulfure. On recueille le sulfure directement dans le tube où il doit être pesé. Ce sulfure, pesé, est décomposé par une solution étendue de $NaOH$, on oxyde ensuite par l'eau de brome et on précipite par $BaCl^2$. La moyenne pour le poids atomique du bore a été trouvée de 11.041

(erreur probable ± 0.017). — Le borure de carbone a été préparé au four électrique par la méthode de M. Moissan, en chauffant le bore amorphe et du charbon de sucre en présence du cuivre. Le borure a été décomposé par le chlore, le carbone résidu a été d'abord à l'état libre, puis ensuite à l'état de CO^2 . Le poids atomique du bore a été trouvé de 10.997.

G. ANDRÉ

Sur le poids atomique du métal dans le chlorure de baryum radioactif; M^{me} Sklodowska CURIE (*C. R.*, t. 129, p. 760; 131).

— En soumettant à une cristallisation fractionnée 2 kilogrammes de chlorure de baryum radioactif purifié, extrait d'une demi-tonne de résidus de minerais d'urane, on peut concentrer la radioactivité dans les parties les moins solubles. Le poids atomique du baryum fortement radioactif est plus fort que celui du baryum ordinaire. Cette différence croît en même temps que l'activité du produit. En effectuant sur le chlorure très actif obtenu quelques précipitations fractionnées par l'alcool, on concentre l'activité dans les précipités. On a déterminé le poids atomique du métal en le précipitant avec le chlore dans le chlorure anhydre. Pour obtenir une différence de poids atomique entre les deux baryums, il faut atteindre une activité plusieurs milliers de fois plus grande que celle de l'uranium. Chaque détermination de poids atomique du métal dans le chlorure actif était accompagné, comme contrôle, d'une mesure analogue sur le chlorure inactif. Si on désigne par (*a*) la radioactivité du baryum actif, celle de l'uranium étant égale à 1, on a les chiffres suivants :

<i>a</i> .	Poids atomique du Ba actif.	Poids atomique du Ba inactif.
3000.....	140,0	138,1
4700.....	140,9	137,6
7500.....	145,8	137,8

L'élément hypothétique appelé *radium* semble donc avoir une existence réelle et possède un poids atomique plus élevé que celui du baryum.

G. ANDRÉ.

Sur la diffusion de la lumière par les solutions; W. SPRINGER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 233.) — L'auteur a montré antérieurement, *Bul. Soc. chim.*, t. 22, p. 913, qu'on pouvait obtenir de la lumière optiquement vide, c'est-à-dire au travers de laquelle la diffusion de la lumière n'est plus apparente. Il résulte de là que la diffusion lumineuse ne peut être attribuée à l'inégale condensation

l'éther autour des molécules d'eau et que, par suite, l'éther présente une homogénéité parfaite dans tout le volume du liquide. Il s'est en outre proposé de rechercher si cette homogénéité ne subit pas d'altération dans les liquides formés de molécules de nature différente. De ces nouveaux travaux, il résulte que les solutions salines se divisent en deux classes; celles qui appartiennent à la première classe sont optiquement vides (sels des métaux alcalins et alcalino-terreux) tandis que celles qui forment la seconde classe sont incomplètement transparentes (métaux terreux et métaux lourds). D'une manière générale, les solutions optiquement vides sont des électrolytes et les solutions non électrolytes ne sont pas optiquement vides.

E. E. BLAISE.

Energie relative des acides; C. A. LOBRY de BRUYN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 299). — L'auteur met en évidence la variation d'énergie des acides au moyen du papier coloré au rouge Congo.

E. E. BLAISE.

Influence de l'eau sur la vitesse de formation des éthers oxydes; C. A. LOBRY de BRUYN et Alph. STEGER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 311). — Les auteurs ont étudié les vitesses de réaction des éthylate et méthylate de sodium sur les iodures d'éthyle et de méthyle en solution alcoolique de degré variable. Voir les courbes dans l'original.

E. E. BLAISE.

Sur l'alternance de la volatilité dans la série des chlorures d'acides normaux $C^*H^{2n+1}COCl$; Louis HENRY. (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 247). — Si l'on range ces chlorures en deux séries, suivant qu'ils renferment un nombre pair ou impair d'atomes de carbone, on constate que, dans chaque série, il existe entre les points d'ébullition de deux termes consécutifs, un écart moyen de 48°. D'autre part, si on classe les chlorures normaux dans leur ordre naturel, on remarque que la différence entre un terme pair et le terme impair suivant (28°) est plus grande que celle qui existe entre celui-ci et le terme pair immédiatement supérieur (20°).

Des remarques analogues s'appliquent aux chlorures des iso-acides $\begin{smallmatrix} CH \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH \dots -COCl$. Mais ici, c'est entre les termes C^{2n+1} et C^{2n+2} qu'existe la différence maximum (28°), tandis qu'entre C^{2n+2} et C^{2n+3} on observe l'écart minimum (22°).

L'auteur a révisé à ce sujet les constatations de chlorures d'acides.

Chlorure de capryle $D_8 = 0,975$. Eb. :

Chlorure de pélargonyle, $D_8 = 0,99$ Eb.

Sur l'hydrazine libre ; C. A. LOBRY
P.-R., t. 18, p. 297). — Note préliminaire
communication.

Effets chimiques produits par les
P. CURIE et M^{me} CURIE (*C. R.*, t. 129, p. 129). — Les rayons émis par les sels de baryum et de radium sont capables de transformer l'oxygène en ozone. Une feuille de papier à l'iodure de potassium et du chlorure de baryum radifère au contact ordinaire ne produit, dans les mêmes conditions, aucune formation d'ozone. Cette formation d'ozone est en relation plus directe qu'avec la luminosité : un carbonate de baryum produit moins d'ozone qu'un chlorure de baryum mais plus fortement radioactif. Le chlorure de baryum et de radium se remarquent par une action colorante des rayons gamma. Un sel de radium étant conservé dans un flacon de verre, on aperçoit une coloration peu à peu et se propage de l'intérieur du flacon. La modification produite dans le platino-chlorure par les rayons du radium est, probablement aussi, due à l'action des rayons gamma.

Le chlorure de baryum et de radium se décolore progressivement à mesure que la coloration s'aggrave. Ces changements de coloration correspondent à des modifications moléculaires des sels de baryum radifères sous l'influence du radium.

Sur la préparation et les propriétés du radium et de baryum cristallisés ; A. JAB
P.-R., t. 13, p. 11.99). — L'auteur utilise la méthode électrolytique, du phosphore de calcium.

Phosphore de strontium. — Se prépare par le charbon, au four électrique.

tium pur; on chauffe dans des creusets de charbon, 3 à 4 minutes, avec 950 ampères sous 45 volts; une chauffe insuffisante donne un produit incomplètement réduit, une chauffe prolongée un produit mêlé de carbure. — Fragments noirâtres, à cassure cristalline brillante d'un rouge brun, altérables à l'air humide. $D. = 2.68$. Ce corps, P^2Sr^3 , brûle dans le chlore, n'est pas réduit au rouge par H, est attaqué par le fluor à la temp. ordinaire, par le brome à 170° , par l'iode au rouge. Il brûle dans l'oxygène à une temp. supérieure à 300° . Le carbone déplace P à haute temp. et donne du carbure. HCl l'attaque à une temp. inférieure au rouge. H^2O le décompose à froid et fournit PH^3 gazeux. Les acides concentrés sont sans action sur lui. $KClO^3$ l'oxyde violemment.

Phosphure de baryum P^2Ba^3 . — Se prépare comme le précédent; fragments noirâtres à cassure cristalline brillante. $D. = 3.183$. Ce corps ne brûle dans le chlore qu'à une temp. de 90° et dans le brome que vers $260-300^\circ$.

G. ANDRÉ.

Sur le dosage du phosphore dans les composés organiques; Ch. MARIE (*C. R.*, t. 129, p. 766; 13.11.99). — L'auteur emploie pour l'oxydation du phosphore le permanganate en solution nitrique. On dissout d'abord la substance à analyser dans AzO^3H concentré (1 gr. de matière donne 15 à 20 cc. d'acide). On chauffe au bain-marie et on projette une petite quantité de $KMnO^4$ pulvérisé. Ce sel se dissout, la solution rouge se décolore progressivement et il se précipite de l'oxyde de manganèse. On réajoute $KMnO^4$, on attend la décoloration et on recommence jusqu'à persistance de la coloration rouge. $KMnO^4$ doit représenter cinq à six fois le poids de la matière à analyser. Après refroidissement, on ajoute une solution au dixième de nitrite de soude ou de potasse; l'oxyde de manganèse se dissout et la solution redevient limpide. On chauffe à l'ébullition pour chasser les vapeurs nitreuses, puis on ajoute la liqueur molybdique et on termine comme d'habitude.

G. ANDRÉ.

Sur de nouveaux composés asymétriques de l'azote obtenu par synthèse et doués de pouvoir rotatoire; W. J. POPE et S. J. PEACHEY (*C. R.*, t. 129, p. 767; 13.11.99). — On chauffe l'iodure de l' α -benzylphénylallylméthylammonium avec une quantité équivalente de dextrocamphorsulfonate d'argent en suspension dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'acétone. On filtre pour enlever AgI et on obtient par évaporation un résidu cristallin qui peut

être séparé par cristallisations fractionnées en un dextrocamp sulfonate peu soluble $\text{Az}(\text{C}^7\text{H}^7.\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}^3\text{H}^3.\text{CH}^3)\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{OSO}_3$ second sel plus soluble formé par l'inverse optique du préc. Le premier de ces sels possède, dissous dans l'eau, le α rotatoire $+208^\circ$, le second -87° . En ajoutant KI ou KBr au précédents, on obtient les solutions aqueuses de l'iodure ou du bromure des deux bases que l'on purifie par cristallisation dans le froid. Les 4 sels ont les pouvoirs rotatoires suivants :

Iodure dextrogyre	$[\alpha]_D + 52.4$
Iodure lévogyre	$- 51.4$
Bromure dextrogyre	$- 68.6$
Bromure lévogyre	$- 67.3$

Les auteurs concluent que l'existence de ces deux composés actifs formés simultanément, isolables grâce à leurs simples différences de solubilité, prouve surabondamment que, dans les composés ainsi formés par l'association autour de l'azote de quatre radicaux inactifs différents, le pouvoir rotatoire est bien dû à la disposition asymétrique des radicaux unis à cet élément. C. M. Le Bel que l'on doit cette extension de la théorie stéréochimique à savoir la production du pouvoir rotatoire grâce à l'asymétrie autour de l'atome d'azote.

G. ANDRÉ

Dérivés du nitro-2-éthanol-1 ; Louis HENRY (*R. tr. chim. B.*, t. 18, p. 255). Ce corps a été obtenu par action de la monohydrine du glycol sur l'azotite d'argent.

Chloro-1-nitro-2-éthane $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2.\text{AzO}_2$. — Préparé par action de PCl_5 sur l'alcool nitré $D_7 = 1.40$. Eb. $173-174$ sous 756 mm. mélangé de HCl et chauffé en tube scellé au B.-M., il se dédouble en acide monochloracétique et chlorhydrate d'hydroxylamine.

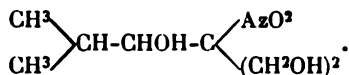
Acétate de nitroéthyle $\text{CH}_2\text{AzO}_2-\text{CH}_2-\text{C}^2\text{H}_3\text{O}_2$. — Obtenue par action de l'anhydride acétique sur l'alcool nitré ; Eb. $118-119$ sous $30-35$ mm. $D_{11} = 1.2132$.

Nitroéthane-oxyéthane $\text{CH}_2(\text{AzO}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}^2\text{H}_5$. — Résultat de l'action du dérivé iodé correspondant sur AzO_2Ag ; $D_{16} = 1$, Eb. 178 sous 760 mm. — L'oxydation du nitroéthanol par CrO_3 fournit ni l'aldéhyde ni l'acide correspondant. Par condensation avec le formol en présence d'une trace de CO_3K^2 , il fournit la *cérine nitroisobutylique* $\text{C}(\text{AzO}_2)(\text{CH}_2\text{OH})_3$, F. 158° . Le nitroéthane réagit également sur l'alcool méthylénopipéridique (produit de condensation de la pipéridine avec le formol) ; on obtient

dérivé $\text{CH}^3\text{OH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzO}^2 \\ \text{(CH}^3-\text{Az}=\text{C}^5\text{H}^{10})_2 \end{smallmatrix}$; fines aiguilles à odeur aromatique, F. 94-95°

Dérivé sodé $\text{CHNa}(\text{AzO}^2)\text{CH}^3\text{OH}$. — S'obtient par action de l'éthylate de sodium sur le nitroéthanol en solution étherée.

L'alcool nitro-amylique $\text{CH}^3 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} > \text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}^3\text{AzO}^2$ se condense avec le formol en fournissant la glycérine



cristallise dans l'eau en aiguilles; F. 103-104°. E. E. BLAISE.

Sur l'acide vinylglycolique; VAN der SLEEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 802). — L'auteur se propose d'effectuer sur l'acide vinylglycolique $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CO}^2\text{H}$ des recherches analogues à celles de Fittig sur les α -oxyacides- β - γ non saturés.

E. E. BLAISE.

Préparation du formose au moyen de l'oxyde de plomb hydraté; C. A. LOBRY de BRUYN et Alberda VAN EKENSTEIN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 309). — On chauffe au bain-marie pendant une heure un mélange de 500 cc. de formol (à 40 0/0), 5 litres d'eau et 20 gr. d'hydrate d'oxyde de plomb. On évapore, on reprend par un mélange d'alcools éthylique et méthylique, et on précipite par addition d'éther les sels de plomb qui se sont formés; on filtre et distille. — L'hydrate d'oxyde de plomb se prépare en précipitant l'acétate basique par la potasse et séchant à la température ordinaire, après un lavage prolongé. Si l'on précipite par AzH^3 , l'oxyde obtenu ne possède aucune action condensatrice. La potasse, la soude et les hydrates d'oxydes de zinc, de cuivre et de cadmium ne réagissent pas sur le formol; avec la chaux (30 0/0 du poids de l'aldéhyde), 20 0/0 seulement de l'aldéhyde se sont transformés en formose, tandis qu'avec l'oxyde de plomb hydraté et amorphe, le rendement atteint 70 0/0.

E. E. BLAISE.

Action de l'alcool méthylique sur les imides d'acides bibasiques; S. HOOGEWERFF et A. VAN DORP (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 358). — Cette action fournit des amidoéthers; elle semble en outre être reversible.

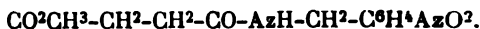
Succinamate de méthyle $\text{CO}^2\text{CH}^3-\text{CH}^3-\text{CH}^3-\text{CO}-\text{AzH}^2$. — On l'obtient en chauffant l'amide en tube scellé à 170° avec huit fois son

poids d'alcool méthylique. — Tablettes nacrées fondant à 89-91°, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther et l'éther de pétrole.

Phénylsuccinamate de méthyle $\text{CO}^2\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CO-AzH-C}^6\text{H}^5$.

— La réaction ne se produit qu'à 240° en présence de l'alcool méthylique seul.

P.-nitrobenzylsuccinamate de méthyle



— L'amide correspondante s'obtient en traitant la succinimide sodée par le chlorure de *p.*-nitrobenzyle; elle cristallise en tablettes qui fondent à 150-152°. L'amidoéther cristallise en aiguilles, fus. à 116-118°; chauffé avec de l'alcool méthylique, il se retransforme en imide.

Phénylmaléamate de méthyle $\text{CO}^2\text{CH}^3\text{-CH=CH-CO-AzH-C}^6\text{H}^5$.

— Ce corps fond à 76-78°, 5.

Phtalamate de méthyle $\text{C}^6\text{H}^4\begin{matrix} \text{CO}^2\text{-CH}^3 \\ \text{CO-AzH}^2 \end{matrix}$. — Ne s'obtient que par action du phtalamate d'argent sur l'iodure de méthyle; f. à 98-102°.

Phénylphtalamate de méthyle $\text{CO}^2\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CO-AzH-C}^6\text{H}^5$. — Cristallise en aiguilles fondant à 110-115°.

Orthosulfamido benzoate de méthyle $\text{AzH}^2\text{-SO}^2\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CO}^2\text{-CH}^3$.

— Obtenu en chauffant la saccharine avec de l'alcool méthylique à 170° en tube scellé; f. à 125-129°.

E. E. BLAISE.

Combinaisons benzaliques de quelques oxyacides; Alberda VAN EKENSTEIN et C. A. LOBRY de BRUYN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 305). — Les auteurs ont préparé la *I*-idite par action de l'acide cyanhydrique sur le *I*-xylose, séparation des acides idonique et gulonique qui résultent de l'hydratation des nitriles formés et réduction du premier de ces acides. Ils ont effectué la séparation des deux acides au moyen de la benzaldéhyde qui donne avec l'acide idonique une combinaison dibenzalique cristallisée. Sur 36 autres oxyacides auxquels les auteurs ont appliqué cette méthode, seuls les acides *I*-xylonique, α -saccharique et α -glucoheptonique ont donné des dérivés benzaliques.

Pour doser la benzaldéhyde dans le dérivé formé, il suffit de chauffer celui-ci avec de l'acide sulfurique dilué et de la phénylhydrazine; l'aldéhyde se sépare à l'état d'hydrazone, qu'on recueille et qu'on pèse. Les acides *d*-saccharique et α -glucoheptonique ne donnent qu'un dérivé monobenzalique. Les dérivés benzaliques ont encore des propriétés acides et donnent des sels.

ACIDES.	POINT de fusion.	α_D (0,4 0/0 dans l'alcool méthylique.	SOLUBILITÉ A 16-18° DANS 10 CC.		
			Eau.	C ² H ⁴ O.	CH ⁴ O.
Dibenzal- <i>l</i> -idonique.....	215	— 5	25 ^{gr}	30	35
Dibenzal- <i>l</i> -xylonique.....	199	— 22	12	54	118
Mono- <i>d</i> -saccharique.....	315	+ 84	50	45	70
Mono- α -glucoheptonique....	210	— 59	65	60	175

E. E. BLAISE.

Sur la substitution du groupe AzO^2 par un méthoxyle ou un éthoxyle; W. REINDERS et W. E. RINGER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 326). — Les auteurs ont préparé les *p.* et *o.*-méthoxy et éthoxybenzonitriles en faisant agir respectivement le méthylate ou l'éthylate de sodium sur les nitrobenzonitriles correspondants.

Le *p.*-méthoxybenzonitrile cristallise en aiguilles et fond à 59°; il bout à 240° sous 760 mm. — Le *p.*-éthoxybenzonitrile fond à 57°. Cette réaction donne un très mauvais rendement. — L'*o.*-méthoxybenzonitrile est une huile bouillant 260°; $D_{15} = 1,095$; fond à + 24°5 après cristallisation dans un mélange d'acide carbonique solide et d'alcool; la densité des cristaux est de 1,237 à 15°. L'*o.*-éthoxybenzonitrile est une huile bouillant à 263°5 sous 766 mm.; $D_{15} = 1,065$, fond à + 5°.

E. E. BLAISE.

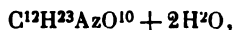
Nitration de l'acide benzoïque et de ses éthers : A. F. HOL-
LEMAN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 267. — L'auteur a amélioré la méthode précédemment donnée pour le dosage des composants dans un mélange d'acides *o.*- *m.*- et *p.*- nitrobenzoïques et l'a appliqué à l'étude de la nitration de l'acide benzoïque. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

	Nitration à :		
	— 38°.	8°.	+ 38°.
Acide ortho.....	14,4	18,5	22,3
— méta.....	85,0	80,2	76,5
— para.....	0,6	1,3	1,2

Il ne se forme pas de produits étrangers. L'auteur a étudié également la nitration des benzoates de méthyle et d'éthyle; il a constaté qu'on obtenait également dans ce cas un mélange des trois isomères.

E. BLAISE.

Sur un dérivé de la d.-glucosamine; **B. SJOLLEMA** (*ch. P.-B.*, t. 18, p. 292). — Lorsqu'on fait bouillir la d.-glucosamine avec l'alcool méthylique, on obtient une substance cristalline en tablettes fusibles à 132-134°. Elle a pour formule



Les acides la dédoublent en régénérant probablement la d.-glucosamine, après le dédoublement on obtient une solution dextrogyre alors que le corps primitif est lévogyre : $\alpha_D = -20,75$.

E. E. BLAIS.

Sur la plumieride; **A. P. N. FRANCHIMONT** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 334). — La plumieride est un produit qu'on retire de l'écorce du *plumieria acutifolia*. On prépare un extrait alcoolique, on reprend par l'eau, précipite par l'acétate de plomb et élimine l'excès de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré; enfin, on concentre à 40° dans le vide. La plumieride cristallisée dans l'eau hydratée, au moins lorsque ces solutions ne sont pas très concentrées; hydratée, elle fond à 153°; on l'obtient anhydre par cristallisation dans l'éther acétique anhydre; dans cet état, elle se dissout au-dessus de 200° et cristallise en prismes rhomboïdaux $\alpha_D = -106,64$ en solution aqueuse à 0,5 0/0.

Hydrolysée au moyen de l'acide chlorhydrique, la plumieride donne du glucose qui a été isolé à l'état d'osazone. Traitée par les alcalis, elle fournit un acide se décomposant au-dessus de 200°; dépourvu d'amertume, alors que la plumieride est très amère.

La formule et le poids moléculaire de la plumieride ne sont encore déterminés avec certitude, non plus que ses relations avec l'agoniadine qu'on extrait du *Plumieria lancifolia* β -major.

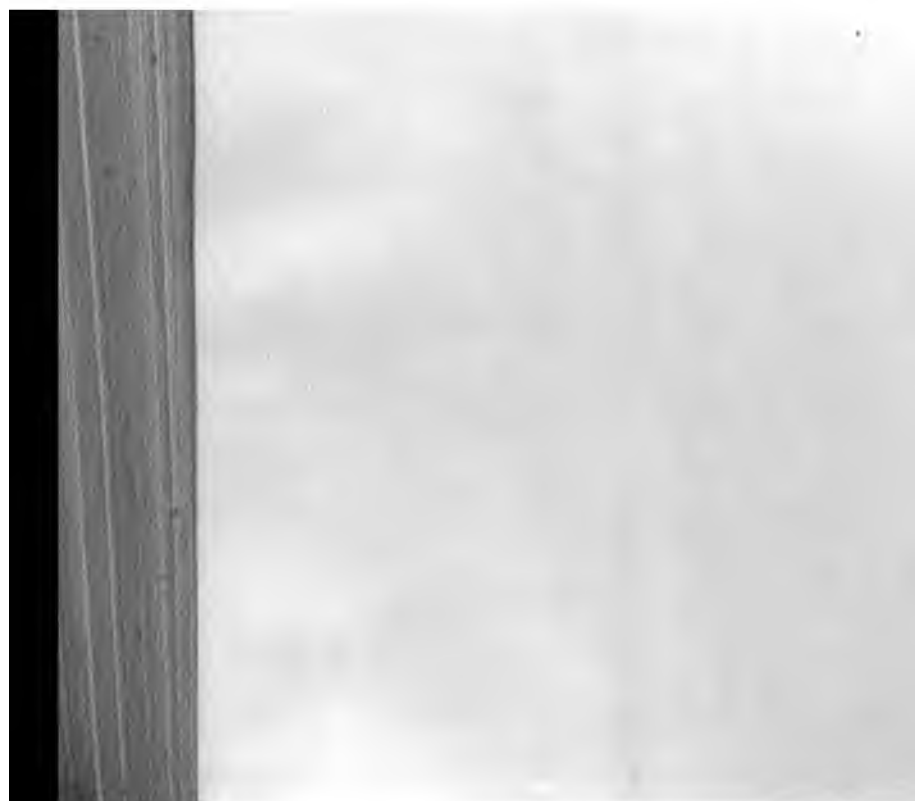
E. E. BLAIS.

Sur le café; **W. L. A. WARNIER** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 18, p. 334). — Résultats d'un grand nombre d'analyses complètes de café de diverses origines.

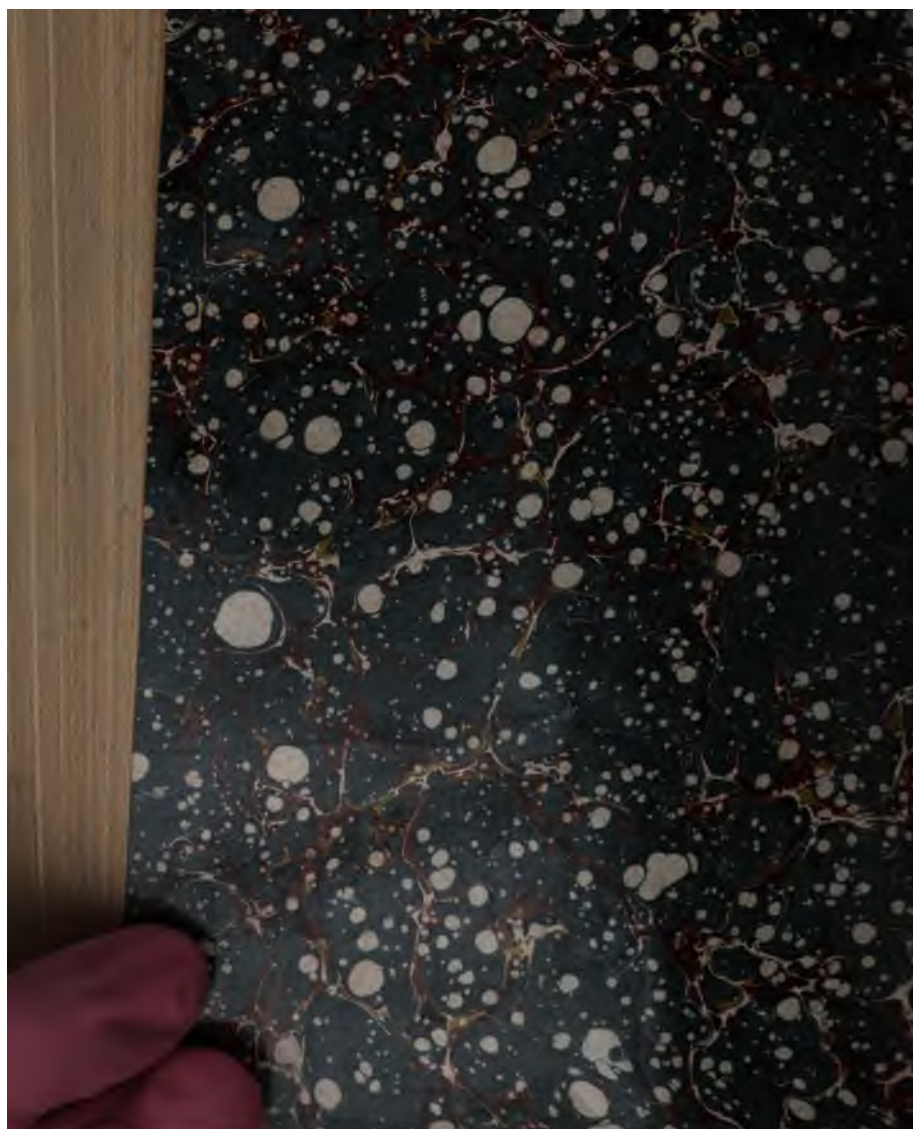
E. E. BLAIS.

Le Gérant : G. MASSON.









USE IN LIBRARY
CHEMISTRY
NOT REMOVE
FROM LIBRARY

Library of Chemistry
Chemical Engineering

